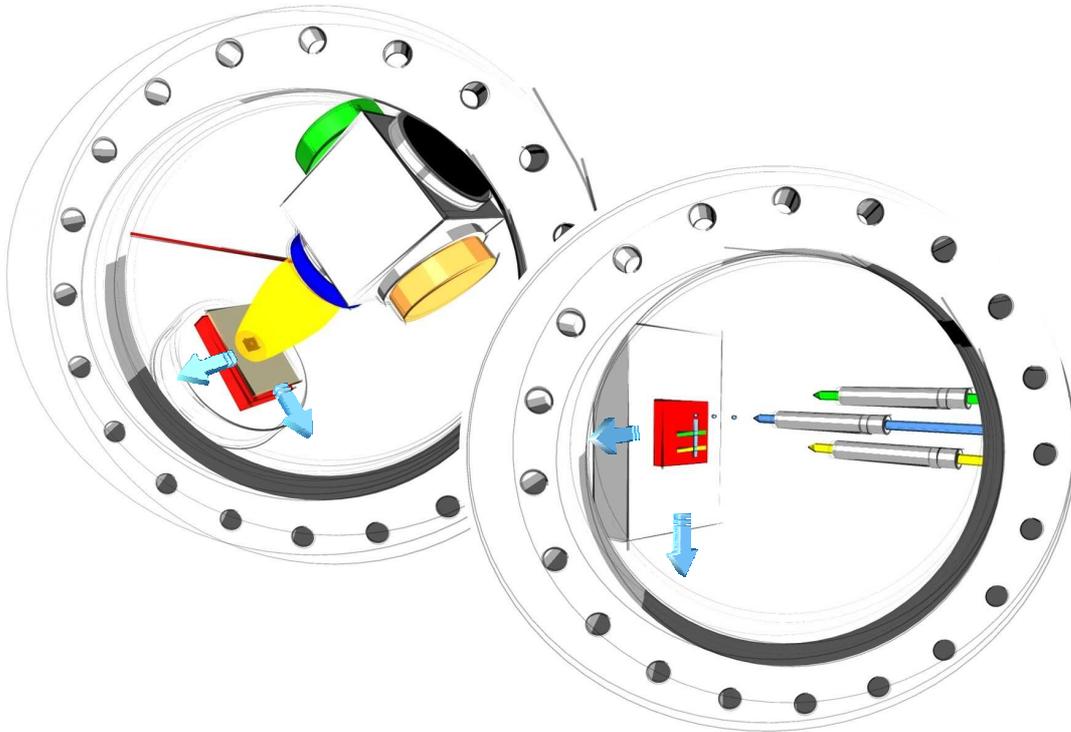


Entwicklung von Schreibverfahren zur *in situ*-Herstellung epitaktischer Bauelemente aus Oxiden



Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Augsburg

vorgelegt von

Marilyn Elvire Ludivine Gleyzes

2008

Titelbild: Schematische Darstellung der zwei in dieser Arbeit entwickelten Schreibverfahren.
Bild von A. HERRNBERGER.

Tag der mündlichen Prüfung: 17.12.2008

Erstgutachter: Prof. Dr. Jochen Mannhart
Zweitgutachter: Prof. Dr. Armin Reller

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Ziel und Aufbau dieser Arbeit	4
2	Herstellung epitaktischer, oxidischer Strukturen mit konventionellen Techniken	7
2.1	Perowskite – eine kurze Einführung	7
2.2	Epitaktisches Wachstum	9
2.3	Herstellung dünner Schichten	11
2.4	Strukturierungsprozesse	14
3	Alternative Strukturierungsverfahren für Oxide	17
3.1	Inkjet-Schreibverfahren	17
3.2	Lochmaskenlithographie	20
4	Verwendete Materialien und Charakterisierungsmethoden	25
4.1	Auswahl der Materialsysteme	25
4.2	Eigenschaften der Schichtmaterialien	26
4.3	Eigenschaften der Grenzfläche zwischen LaAlO_3 und SrTiO_3	32
4.4	Kristallstruktur der Substrate	33
4.5	Analysemethoden	35
4.6	Probenkontaktierung	37
4.7	Transportmessungen	38
5	Inkjet-Schreibverfahren	43
5.1	Metallorganische Lösung	44
5.2	Mikrodosierköpfe	44
5.3	Aufbau der Anlage	47
5.4	Voruntersuchungen an den Mikrodosierköpfen	50
5.5	Probenherstellung	53
5.6	Ergebnisse und Diskussion	54
6	Dynamische Lochmaskenlithographie	61

6.1	PLD-Anlage zur Herstellung dünner Schichten	61
6.2	Dynamische, direkte Strukturierung durch PLD-Verfahren	63
6.3	Das Maskenbewegungssystem	67
6.4	Probenherstellung	72
6.5	Generelle Beobachtungen an den Strukturen und Masken	78
6.6	Topographie der Proben	85
6.7	Strukturelle Analyse der Mikrostrukturen	91
6.8	Ergebnisse der elektrischen Transportmessungen	95
6.9	Charakterisierung der p-i-n-Übergänge	100
7	Zusammenfassung und Ausblick	103
	Anhang	109
A	Herstellungparameter der Proben	111
A.1	Inkjet-Schreibverfahren	111
A.2	Lochmaskenlithographie	114
B	Elektrische Ansteuerung der Mikrodosierköpfe	125
C	Plasma, Debye-Länge und Lochmasken	127
D	Anmerkungen zur Röntgendiffraktometrie	129
E	Anmerkungen zu den Transportmessungen	133
	Literaturverzeichnis	135
	Vielen herzlichen Dank!	153
	Lebenslauf	157

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

Ein Gehirn, eine Hand, ein Füller – mehr nicht. Aus Gedanken können sinnvolle Bilder und Texte auf Papier entstehen (siehe Abb. 1.1). Das Adaptieren dieses menschlichen Prozesses in den Mikro- und Nanometer-Bereich ist Forschungsthema unterschiedlicher Richtungen wie beispielsweise der Mikroelektronik und der Biologie [1, 2]. Ein interessantes und zukunftsweisendes Einsatzgebiet ist das *in situ*-Schreiben dreidimensionaler, oxidischer Schaltkreise.

Das technische Interesse am menschlichen Schreibverfahren kommt daher, dass zur Strukturierung die Hand dynamisch über den Träger geführt wird. Dies ermöglicht eine erhöhte Freiheit und Flexibilität in der Geometrie-Auswahl der geschriebenen Formen. Das menschliche Schreibverfahren ist weiterhin ein direkter Prozess, da die Tinte gleichzeitig mit der Handbewegung abgelagert wird. Ein solcher dynamischer, direkter Prozess zeichnet sich durch geringe Komplexität, kleine Anzahl an Prozessschritten und geringen Materialverlust aus. Ein vierter Vorteil ist die hohe Anpassungsfähigkeit des Prozesses hinsichtlich der «Tinten»- und «Papier»-Auswahl. Aus diesen Gründen könnten aus dem menschlichen Schreiben abgeleitete *in situ*-Verfahren neuartige Grenzflächen und Bauelemente hergestellt werden, die mit klassischen, Lithographie-basierten Strukturierungsverfahren nicht zu realisieren sind.

Warum Oxide?

Oxide stellen eine faszinierende Werkstoffklasse dar. Sie zeichnen sich im Vergleich zu anderen Materialklassen durch eine außergewöhnlich große Vielfalt an funktionalen Eigenschaften aus. Einige Oxide finden bereits in einem breiten Spektrum Anwendung. Beispielsweise wird Indium-Zinn-Oxid auf Grund seiner Transparenz und Leitfähigkeit in Flüssigkristallanzeigen eingesetzt [3]. SiO₂-Schichten, die für die Herstellung von Gate-Dielektrika in Metall-Oxid-Halbleiter-Strukturen (MOS, Metal Oxide Semiconductor) integrierter Schaltkreise zum Einsatz kommen, sind ein anderes Beispiel. Durch die stetige Miniaturisierung von Transistoren, die zu einer erhöhten Integrationsdichte führt, stößt man aber bei einer Dicke der Gate-Schichten von etwa 1,2 nm an die Leistungsgrenze von SiO₂ [4]. Unterhalb dieser Dicke würden unakzeptabel hohe Tunnelströme fließen. Seit Anfang 2007 ersetzt

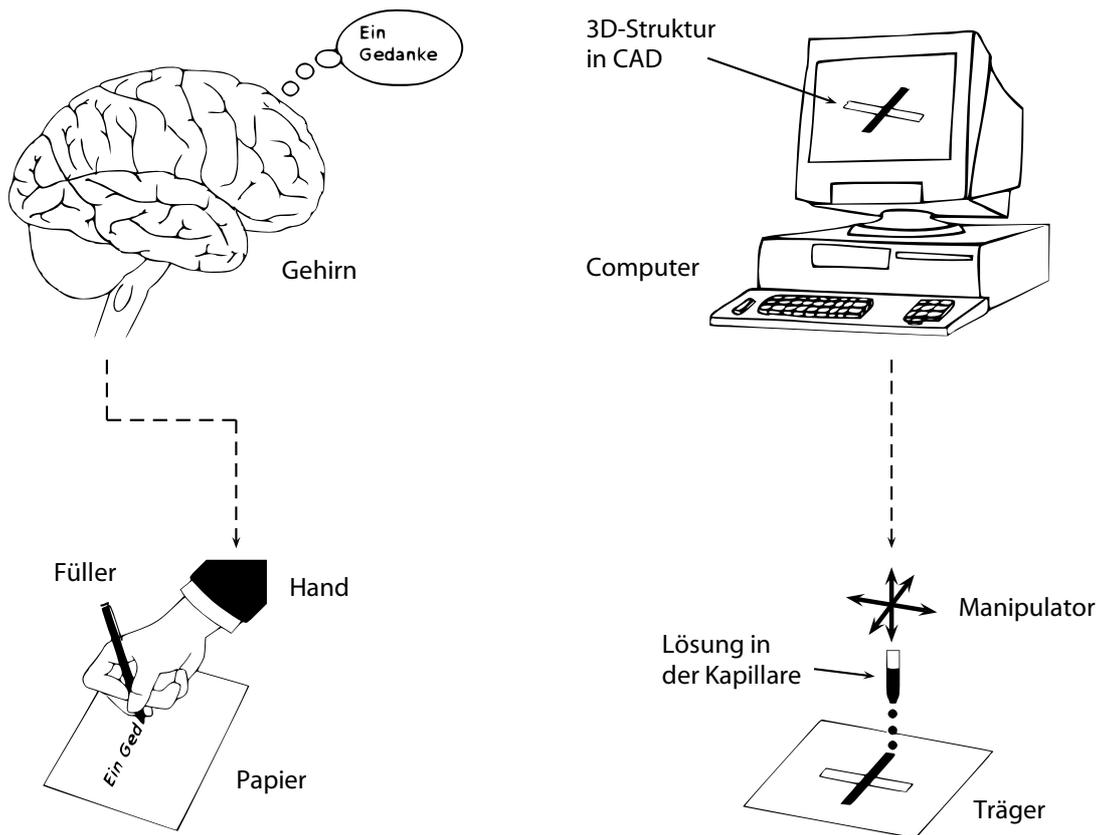


Abbildung 1.1: Gegenüberstellung des menschlichen Schreibverfahrens und seines technologischen Äquivalents am Beispiel des Inkjet-Schreibverfahrens.

Intel SiO_2 durch HfO_2 -Verbindungen [5]. Neue Materialien mit noch höherer Dielektrizitätskonstanten sind jedoch erwünscht. Vielversprechende Kandidaten sind dabei oxidische Perowskite.

Die Entdeckung der Supraleitfähigkeit in oxidischen Keramiken [6] und die kürzlichen Fortschritte in der Herstellung hochqualitativer Oxidschichten weckten eine erneute Dynamik bei der Erforschung von metalloxidischen Perowskiten [4,7]. Die Materialklasse der Perowskite weist ein breites Spektrum an chemischen und physikalischen Eigenschaften auf, woraus eine Vielfalt an Anwendungsmöglichkeiten resultiert [7–10]. So decken Perowskite unter anderem das gesamte Leitfähigkeitsspektrum vom Isolator bis hin zum Supraleiter ab. In Zukunft könnten sich Perowskite wie LaAlO_3 als Gate-Schichten bei der Herstellung von Transistoren durchsetzen [4]. Aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten werden SQUIDs (supraleitende Quanteninterferenzeinheiten) gefertigt, die in der Kardiologie bereits bei Flüssigstickstoff-Temperatur (77 K) eingesetzt werden können [11,12].

Darüber hinaus lassen sich Perowskite aufeinander hervorragend epitaktisch wachsen, wodurch Materialien mit verbesserten [4,13–17] oder teilweise völlig neuen [18,19] Eigenschaften entstehen können. Beispielsweise verbessert sich der kritische Strom von Hochtem-

peraturesupraleitern wie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ durch orientiertes Wachstum um Faktor $10^2 - 10^3$ gegenüber dem polykristallinen Material [12]. Epitaktisches Wachstum kann auch zu gewollten Gitterverspannungen führen, was beispielsweise das nicht-ferroelektrische SrTiO_3 in ein Ferroelektrikum bei Raumtemperatur umwandelt [20].

Die beeindruckenden Eigenschaften der Oxide sind auf das Zusammenspiel der Gitter-, Ladungs-, Spin- und Orbitalordnungen zurückzuführen [21, 22]. Deswegen hängen die Eigenschaften komplexer Oxide stark von ihrer Kation-Dotierung oder Sauerstoffbesetzung ab. Eine große Herausforderung bei der Herstellung solcher Oxide stellt daher das Erreichen einer gewollten chemischen Zusammensetzung dar.

Strukturierungsverfahren

In der Grundlagenforschung und in der Industrie werden Oxide vermehrt in Form strukturierter, dünner Schichten und Heterostrukturen eingesetzt. Während in der Grundlagenforschung damit die Materialeigenschaften charakterisiert werden, interessiert sich die Industrie für die Herstellung von Bauelementen.

Aus oxidischen, dünnen Schichten werden Strukturen hauptsächlich durch Lithographiebasierte Prozesse gefertigt. In konventionellen Prozessen können viele Materialien auf der Mikrometer- und Nanometer-Skala strukturiert werden [23–25]. Anwendungen der Mikrolithographie sind insbesondere in der Halbleiterbranche angesiedelt, zum Beispiel bei der Herstellung integrierter Schaltkreise. Um den Wunsch nach immer kleineren Auflösungen erfüllen zu können, werden jedoch lithographische Prozesse aufwendiger und damit kostenintensiver [26]. Zusätzlich ergeben sich im Fall der Oxide bei konventionellen Strukturierungsprozessen weitere Schwierigkeiten. Einerseits erfolgen die Prozesse *ex situ*, was zur Verschmutzung der Grenzfläche und/oder Beschädigung des Materials (z. B. bei luftempfindlichen Materialien wie EuO [27]) führen kann. Andererseits kann die Probe während der Strukturübertragung durch chemische und physikalische Belastungen beschädigt werden [28, 29].

Auf Grund der genannten Schwierigkeiten ist mit konventionellen Verfahren die Strukturierung einer geschützten Grenzfläche aufwendig oder gar unmöglich. Die Eigenschaften oxidischer Heterostrukturen sind jedoch gerade auf die Qualität und Reinheit der Wachstumsebene angewiesen [12, 30]. Durch die Anwendung neuer, unkonventioneller Strukturierungsverfahren könnte eine *in situ*-Strukturierung geschützter Grenzflächen erreicht werden. Die Prinzipien unkonventioneller Verfahren sind größtenteils aus der konventionellen Lithographie abgeleitet worden [1, 2]. So haben sich Techniken wie das Schreiben, Stempeln und Drucken auch in der Mikro- und Nanotechnologie durchgesetzt. Zum Zeitpunkt des Verfassens dieser Arbeit ist uns kein dynamisches Verfahren bekannt, welches für eine vollständige *in situ*-Herstellung epitaktischer Bauelemente aus Oxiden eingesetzt wurde.

1.2 Ziel und Aufbau dieser Arbeit

Ziel dieser Arbeit war es, die Möglichkeiten und Grenzen neuartiger Strukturierungsverfahren zu erkunden, die sich zur Herstellung oxidischer, perowskitischer Bauelemente eignen könnten. Das Schichtmaterial sollte epitaktisch gewachsen werden. Um die Grenzfläche zu schützen und dabei die höchste Reinheit zu erreichen, sollte ein *in situ*-Verfahren verwendet werden. Das System sollte weiterhin die Kontrolle von Temperatur und Sauerstoffdruck ermöglichen, um einen hohen Grad an Epitaxie und eine gewollte Sauerstoffbelastung zu erreichen. Letztlich sollten mit dem Verfahren möglichst uneingeschränkt beliebige Strukturen realisierbar sein. Die mit dem Verfahren hergestellten Strukturen sollten anschließend charakterisiert werden, um eine Aussage über die Eignung dieses Verfahrens treffen zu können.

Im Anschluss an diese Einleitung werden im Kapitel 2 die Grundlagen der Herstellung epitaktischer, oxidischer Strukturen durch konventionelle Techniken besprochen. Hier liegt der Schwerpunkt auf den oxidischen Perowskiten, eine Klasse der Oxide. Prinzipiell geeignete Beschichtungsverfahren werden kurz präsentiert, wobei insbesondere die metallorganische Aerosolabscheidung und die gepulste Laserablation diskutiert werden. Danach werden konventionelle Strukturierungsvorgänge beschrieben, mit denen aus oxidischen Schichten Strukturen oder Bauteile gefertigt werden können.

Kapitel 3 befasst sich mit den zwei in dieser Arbeit verwendeten, direkten Strukturierungsverfahren: das Inkjet-Schreibverfahren und die Lochmaskenlithographie. Es werden jeweils das Prinzip und vorhandene Anwendungsbereiche vorgestellt. In Kombination mit der metallorganischen Aerosolabscheidung beziehungsweise der gepulsten Laserablation ergeben sich zwei Verfahren für eine direkte und dynamische Herstellung oxidischer Strukturen.

Im vierten Kapitel werden die ausgewählten Schicht- und Substratmaterialien sowie die verwendeten Analyse- und Messmethoden beschrieben. Der Hauptaugenmerk der Qualifizierung der hergestellten Strukturen lag bei der Ermittlung der Topographie, Geometrie, Epitaxie und der elektrischen Transporteigenschaften.

Kapitel 5 befasst sich mit der Möglichkeit, das Prinzip der metallorganischen Aerosolabscheidung mit dem Inkjet-Schreibverfahren zu kombinieren. Dafür werden der Herstellungsprozess der metallorganischen Lösung, die Herstellung der Mikrodosierköpfe und der Aufbau der Beschichtungsanlage vorgestellt. Funktionstests der Mikrodosierköpfe und die Probenherstellung werden nun beschrieben. Zum Schluss des Kapitels werden die aufgetretenen Schwierigkeiten vorgestellt und die erzielten Ergebnisse diskutiert.

Das Kapitel 6 stellt das zweite entwickelte Strukturierungsverfahren, die Adaption der dynamischen Lochmaskenlithographie auf die gepulste Laserablation, vor. Zum Anfang des Kapitels wird auf die Entwicklung der Anlage eingegangen. Dazu werden die Modifikationen an einer vorhandenen gepulsten Laserablation-Anlage vorgestellt. Danach wird der

Herstellungsprozess selbst beschrieben. Die Ergebnisse der Probenanalyse werden präsentiert und diskutiert.

Das Schlusskapitel fasst die Ergebnisse der Arbeit zusammen. Die beiden entwickelten Strukturierungsverfahren werden verglichen und bezüglich der Zielsetzung bewertet. Verbesserungsmöglichkeiten werden vorgeschlagen, und ein Ausblick auf weitere Einsatzfelder schließt diese Arbeit ab.

Kapitel 2

Herstellung epitaktischer, oxidischer Strukturen mit konventionellen Techniken

Dank der Fortschritte sowohl in der Dünnschichttechnik als auch in der Erforschung der Oxide stehen heute hochwertige oxidische Schichtsysteme für Bauelemente-Anwendungen zur Verfügung. Die Grundlagen der konventionellen Herstellung solcher Multilagenstrukturen werden in diesem Kapitel besprochen. Nach einer kurzen Einführung in die Materialklasse der Perowskite werden die Grundlagen des epitaktischen Wachstums dünner Schichten vorgestellt. Anschließend werden geeignete Verfahren für die Herstellung epitaktischer, dünner Schichten erläutert. Am Ende dieses Kapitels werden Strukturierungsverfahren zur Herstellung von Bauelementen aus diesen dünnen Schichten diskutiert.

2.1 Perowskite – eine kurze Einführung

Ursprünglich bezeichnete der Begriff Perowskit das 1839 von G. ROSE untersuchte und «zu Ehren des Vicepräsidenten Hrn. VON PEROWSKI in Petersburg» benannte Mineral Kalziumtitanat [31]. Bis zur endgültigen Entschlüsselung seines orthorhombischen Kristallgitters [32, 33] wurde die Einheitszelle von CaTiO_3 als ein kubisches Gitter beschrieben. Die Kalzium- und Sauerstoffionen wurden in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter angeordnet, dessen Zentrum mit einem Titanion besetzt war (siehe Abb. 2.1-a mit $A = \text{Ca}$, $B = \text{Ti}$ und $X = \text{O}$). Dabei war das Titanion oktaedrisch zu sechs Sauerstoffionen koordiniert.

Heute werden keramische Werkstoffe der ABX_3 -Stöchiometrie mit einer isomorphen oder ähnlichen Struktur als Perowskite beziehungsweise als Perowskit-verwandte Materialien bezeichnet. Die in dieser Arbeit verwendete, alternative Darstellung der idealen Perowskitstruktur wird in Abbildung 2.1-b gezeigt. Das Metallkation A befindet sich dabei im Zentrum der kubischen Einheitszelle und wird von BX_6 -Oktaedern umgeben. B stellt ein weiteres, kleineres Metallkation und X ein nichtmetallisches Anion dar. Die X -Positionen werden oft von Sauerstoff- oder Halogenionen wie Fluor besetzt. Typische A -Kationen sind

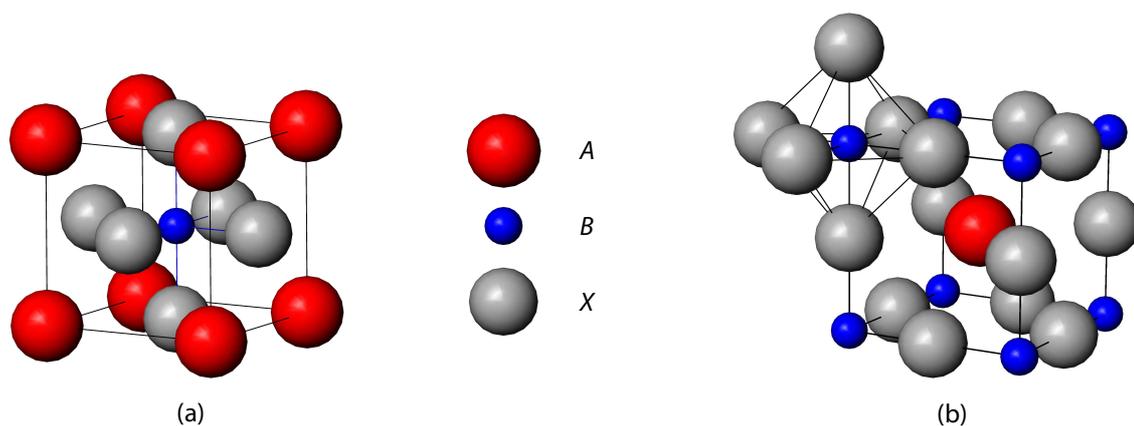


Abbildung 2.1: Zwei Darstellungsmöglichkeiten der idealen Perowskitstruktur ABX_3 . (a) Kubisch-flächenzentriertes Gitter von A- und X-Ionen, dessen Zentrum mit einem B-Ion besetzt ist. (b) Raumzentrierte A-Ionen in einem kubischen Gitter aus B-Ionen mit einem zugehörigen BX_6 -Oktaeder.

Barium, Kalium und seltene Erden. Etwa 50 Elemente des Periodensystems können die B-Positionen belegen. Außerdem kann sowohl die A- als auch die B-Position durch mehrere Elemente besetzt werden [7].

Im Folgenden werden ausschließlich oxidische Perowskite ABO_3 behandelt. Der Übersichtlichkeit halber werden dabei in den Abbildungen die Sauerstoffatome um die B-Positionen durch die entsprechenden Polyederflächen ersetzt.

Die meisten oxidischen Perowskite besitzen erst bei hohen Temperaturen die ideale Perowskitstruktur. Verzerrungen der idealen Struktur zu niedersymmetrischen Varianten können mit sinkenden Temperaturen oder bei Abweichungen von der chemischen Zusammensetzung ABO_3 auftreten [7, 34, 35]. Diese Strukturunbeständigkeit ist typischerweise durch Phasenübergänge erkennbar. Dabei können die Phasenübergänge rein strukturell sein oder auch gekoppelt an ein weiteres physikalisches Phänomen auftreten [7, 34, 36]. Die Ursache für eine Abweichung von der chemischen Zusammensetzung kann unter anderem ein Sauerstoffmangel oder die Belegung der A oder B-Position durch zwei unterschiedliche Elemente sein [37]. Die Vielzahl an Strukturen und chemischen Kompositionen verdeutlicht, warum die chemischen und physikalischen Eigenschaften oxidischer Perowskite so weit gestreut sind.

Wie in der Einleitung erwähnt sind oxidische Perowskite im Feld der Oxidelektronik interessante Kandidaten für Bauelementanwendungen [4, 22, 38]. Beispielsweise sind Bauelemente mit folgenden Materialkombinationen bereits erfolgreich hergestellt und charakterisiert worden:

- Kondensatoren: $SrRuO_3$ / $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ / $SrRuO_3$ [39],
- p-n-Übergänge: $Pr_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ / $SrTi_{0,9998}Nb_{0,0002}O_3$ [38],

- p-i-n-Übergänge: $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ / SrTiO_3 / $\text{La}_{0,05}\text{Sr}_{0,95}\text{TiO}_3$ [40],
- Schottky-Kontakte: SrRuO_3 / $\text{SrNb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ [41, 42],
- Feldeffekt-Transistoren: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / SrTiO_3 [43].

Tabelle 2.1 zeigt eine Auswahl an oxidischen Perowskiten beziehungsweise Perowskit-verwandten Materialien, die grundsätzlich für die Herstellung von Dioden und Kondensatoren geeignet sind.

Tabelle 2.1: Auswahl einiger Oxide der Perowskitklasse, die für die Herstellung von Bauelementen wie Dioden und Kondensatoren von Interesse sind.

Typ	Material	Quelle
Leiter oder Halbleiter		
n-Ladungsträger	SrTiO_{3-x} ; $(\text{La},\text{Sr})\text{TiO}_3$; $\text{Sr}(\text{Nb},\text{Ti})\text{O}_3$	[44]
	$\text{Ca}(\text{Nd},\text{Mn})\text{O}_3$; $(\text{Ce},\text{La})\text{MnO}_3$	[38, 45, 46]
	$(\text{Ce},\text{La})\text{CoO}_3$; $\text{La}(\text{Ti},\text{Co})\text{O}_3$	[47]
	SrRuO_3 ; CaRuO_3	[48]
	LaAlO_3 auf SrTiO_3	[49]
p-Ladungsträger	$\text{Sr}(\text{Sc},\text{Ti})\text{O}_3$	[44]
	$\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$	[38]
	$\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{MnO}_3$; $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$; $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$	[40, 46]
	$(\text{Sr},\text{La})\text{CoO}_3$; $(\text{La},\text{Ca})\text{CoO}_3$; $(\text{La},\text{Ca})\text{Co}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_3$	[50, 51]
	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	[13, 52]
	SrRuO_3 ; CaRuO_3	[48]
Isolatoren	SrTiO_3 ; BaTiO_3 ; $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$; LaTiO_3	[39, 53, 54]
	LaAlO_3	[49]
	BaMnO_3 ; LaMnO_3	[55]

2.2 Epitaktisches Wachstum

Das Wort Epitaxie, das seinen Ursprung in den zwei altgriechischen Wörtern $\epsilon\pi\iota$ (gleich) und $\tau\alpha\xi\zeta$ (in geordneter Weise) hat, wurde 1928 vom französischen Mineralogen M. L. ROYER eingeführt [56]. Epitaxie bezeichnet das geordnete Kristallwachstum eines Schichtmaterials auf einem Substrat. Dies kann mit den Millerschen-Indizes ausgedrückt werden. Die Indizes der Kontaktebene des Schichtmaterials und des Substrats werden mit (HKL) beziehungsweise (hkl) bezeichnet. Die in diesen Ebenen vorhandenen Hauptrichtungen des Schichtmaterials und des Substrats werden mit $[UVW]$ und $[uvw]$ gekennzeichnet. Das Schichtwachstum ist epitaktisch, falls $(HKL) \parallel (hkl)$ und $[UVW] \parallel [uvw]$ [57–59]. Im Folgenden werden kristallographische Richtungen in der Kontaktebene (hkl) als *in-plane*-Orientierungen und alle anderen als *out-of-plane*-Orientierungen definiert.

Je nachdem, ob das Substrat und der Film aus identischem oder unterschiedlichem Material bestehen, spricht man von Homoepitaxie beziehungsweise Heteroepitaxie. Die bei der Heteroepitaxie vorhandene *in-plane*-Diskrepanz zwischen den Gitterparametern des Substrates und des Films ist wie folgt quantifiziert [58]:

$$f = \frac{a_S - a_F}{a_F}, \quad (2.1)$$

wobei f den Gitterfehlpassungsparameter, a_S einen *in-plane*-Hauptgitterparameter des Substrats und a_F einen des Films bezeichnen. Das Schichtmaterial wird sich bezüglich des Substrats so orientieren, dass sich die beste Gitteranpassung – das heißt der kleinste Wert von $|f|$ – einstellt. Für $|f| \neq 0$ werden unter anderem Verformungen an der Grenzfläche auftreten, die sich in den Film fortsetzen, um die unterschiedlichen Gitter anzupassen. Diese Verformungen führen zu einer Dehnung ($f > 0$) oder Stauchung ($f < 0$) der Anfangsschichten des Films [58].

Man unterscheidet hauptsächlich drei elementare Wachstumsmechanismen, die erstmal 1958 von E. BAUER klassifiziert wurden [60, 61]. Der FRANK-VAN-DER-MERWE-Mechanismus, auch als Lage-für-Lage-Wachstum bezeichnet, ist ein «Wachstumsmechanismus durch sukzessive Anlagerung von vollständigen Atomlagen» (Abb. 2.2-a) [60]. Der VOLMER-WEBER-Mechanismus ist ein Inselwachstum, wobei dreidimensionale Keime sich unmittelbar auf der Substratoberfläche bilden (Abbildung 2.2-b). Wenn eine «ein- oder mehrmolekulare Schicht mit anschließender Bildung dreidimensionale Keime» wächst, tritt der STRANSKI-KRASTANOV-Wachstumsmechanismus auf, welcher auch als Lage-plus-Insel-Wachstumsmechanismus bekannt ist (Abbildung 2.2-c). Thermodynamische und kinetische Kriterien bestimmen die auftretende Morphologie so, dass die freie Energie des Systems minimal ist. Parameter wie die Gitterfehlpassung, die Wachstumstemperatur, die Depositionsrates, die Filmdicke und für Oxidschichten auch der Sauerstoffhintergrunddruck beeinflussen den Wachstumsmechanismus [58, 62–64]. Auf Grund dieser Komplexität an Einflussfaktoren lässt sich die Filmmorphologie meist nur tendenziell vorhersagen [57, 63].

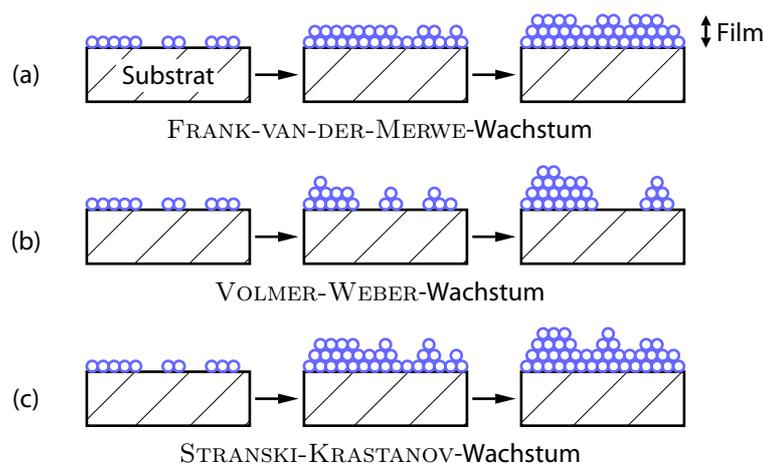


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der drei elementaren Wachstumsmechanismen dünner Schichten (in Anlehnung an [58]).

2.3 Herstellung dünner Schichten

Dünne Schichten sind durch eine geringe Dicke – üblicherweise bis einige Mikrometer – definiert und können sich in ihren Eigenschaften von dem Volumenmaterial unterscheiden [65].

Unter den vielen verfügbaren Abscheidungsverfahren [14, 58, 63, 66, 67] zeichnen sich manche besonders für die Herstellung oxidischer, epitaktischer, dünner Schichten aus. Insbesondere sind die Eigenschaften der Oxide direkt von ihrer chemischen Zusammensetzung, vor allem von ihrer Sauerstoffbesetzung, abhängig (siehe Abschn. 2.1 und 4.2). Beim Wachstum oxidischer Schichten werden deswegen Verfahren ausgewählt, die zum einen eine Deposition unter einer kontrollierten Sauerstoffatmosphäre ermöglichen und zum anderen die chemische Zusammensetzung des Ausgangsmaterials leicht auf die dünne Schicht übertragen lassen. Ein Verfahren, das diese Anforderungen erfüllt, ist die gepulste Laserablation. Dieses Verfahren ist jedoch kostenintensiv und aufwendig. Eine interessante Alternative besteht darin, aus der flüssigen Phase abzuscheiden [68]. Ein solches Verfahren ist die metallorganische Aerosolabscheidung. Beide Verfahren werden im Folgenden näher beschrieben.

Die metallorganische Aerosolabscheidung (MAD, Metalorganic Aerosol Deposition)

Bei Beschichtungen aus der flüssigen Phase werden vorwiegend zwei Ansätze verfolgt. Zum einen wächst der Film durch Abscheidung aus einer Lösung und anschließender Wärmebehandlung – wie beim Sol-Gel-Verfahren [9]. Andererseits wird der Film aus der entstehenden Dampfphase einer Lösung hergestellt – wie beim PLI-MOCVD-Verfahren (Pulsed Liquid Injection Metalorganic Chemical Vapor Deposition) oder bei der Spray-Pyrolyse [69, 70]. Die chemische Zusammensetzung der Edukte (Präkursoren) ist dabei sehr wichtig und hat entscheidenden Einfluss auf die resultierenden Filmeigenschaften [70, 71]. Verfahren, welche aus der flüssigen Phase abscheiden, zeichnen sich unter anderem durch einfache Anwendung, Prozesstemperaturen zwischen etwa 100 °C und 500 °C und durch ein leichtes und flexibles Beimischen unterschiedlicher Werkstoffe in eine Lösung aus [68, 72]. Die Möglichkeit des Beimischens ist ein großer Vorzug für die Herstellung komplexer Oxide. Allerdings sind Verfahren aus der flüssigen Phase üblicherweise nicht für ein epitaktisches Wachstum ausgelegt [73, 74]. Um Epitaxie zu erreichen, ist in den meisten Fällen ein kontrolliertes Tempern des Films bei hohen Temperaturen notwendig.

Vor knapp zwanzig Jahren ist jedoch die metallorganische Aerosolabscheidung (MAD) von I. V. KHOROSHUN *et al.* [75] entwickelt worden, bei der ein epitaktisches Schichtwachstum mit gewünschter chemischer Zusammensetzung ohne nachträgliches Tempern realisiert wurde. Das Prinzip ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Der Aerosolfluss¹ einer metallorganischen Lösung wird durch eine pneumatische Düse mithilfe eines Trägergases (Trockenluft

¹Ein Aerosol ist einen Nebel aus hauchfeinen Tröpfchen.

oder Sauerstoff) in den Reaktionsbereich überführt. Dort befindet sich ein geheiztes Substrat, oberhalb dessen sich eine Dampfphase aus den Aerosolpartikeln formiert. Aus einer Pyrolyse dieser Dampfphase wächst ein Film mit der definierten chemischen Zusammensetzung auf dem Substrat. Nach der Abscheidung wird der Reaktor auf Raumtemperatur abgekühlt [72].

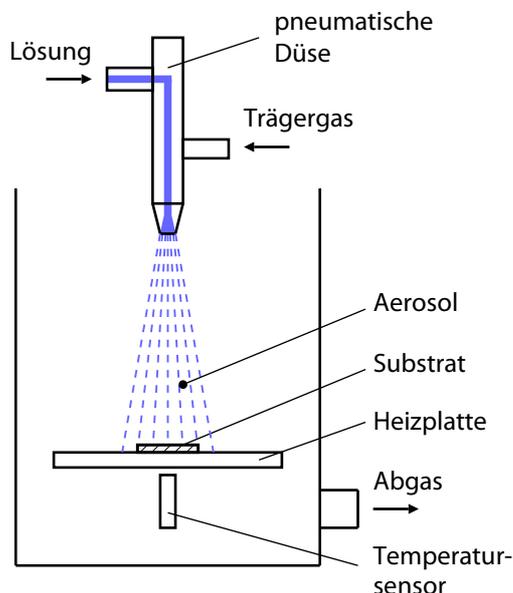


Abbildung 2.3: Prinzip der metallorganischen Aerosolabscheidung. Der Aerosolfluss einer metallorganischen Lösung aus dem abzuschcheidenden Material wird auf das geheizte Substrat gespritzt. Die Aerosolpartikeln verdampfen kurz bevor sie auf das Substrat treffen und formieren durch Pyrolyse einen Film (nach [72]).

Die Lösung setzt sich beim MAD aus β -Diketonat-Edukten² des Schichtwerkstoffs und einem Lösungsmittel (z. B. Methanol oder Dimethylformamid) zusammen. Die Größe der gebildeten Tropfen ist etwa 20 μm unter typischen Gasströmungsbedingungen von 10 l/min bis 15 l/min [72]. Die Abscheiderate, die zwischen 1 nm/min und 100 nm/min variiert, wird durch Parameter wie Lösungskonzentration und Zuflussgeschwindigkeit kontrolliert. Typische Depositionsbedingungen sind Umgebungsdruck und eine Substrattemperatur zwischen 300 °C und 800 °C. Polykristalline SnO_2 - [76] und epitaktische $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ -Oxidschichten [77] wurden bereits erfolgreich mithilfe dieses Verfahrens hergestellt. Im Fall der $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ -Schichten wurden im Vergleich zu durch konventionelle PVD-Beschichtungsverfahren (Physical Vapor Deposition) hergestellte Schichten ähnliche strukturelle und physikalische Eigenschaften beobachtet. Weiterhin kann die MAD-Technologie für die Herstellung von Schichtsystemen auf großflächigen und geometrisch-komplexen Substraten angewendet werden.

Die gepulste Laserablation (PLD, Pulsed Laser Deposition)

Die gepulste Laserablation ist ein physikalisches Abscheidungsverfahren, das sowohl unter Vakuumbedingungen als auch in einer reaktiven Gasatmosphäre, zum Beispiel einer Sauerstoffatmosphäre, stattfinden kann. Das Verfahren hat sich besonders durch die Herstellung

² β -Diketonat-Verbindungen werden auch als Acetylacetonat-Verbindungen und kurz acac bezeichnet.

hochwertiger Hochtemperatursupraleiterschichten etabliert [78]. Das Prinzip ist schematisch in Abbildung 2.4 dargestellt. Ein hochenergetischer, gepulster Laserstrahl wird mittels einer Optik in einer Vakuumkammer auf ein Target fokussiert, das aus dem Ausgangsmaterial besteht. Die elektromagnetische Strahlung wechselwirkt dabei mit dem Festkörper-Target. Material wird explosionsartig und stöchiometrisch abgetragen, woraufhin sich eine leuchtende Plasmakeule bildet. Diese Plasmakeule schlägt sich auf dem geheizten Substrat, das parallel gegenüber der Targetoberfläche angebracht ist, nieder. Durch die hohe Temperatur des Substrats hat das auftreffende Material genügend thermische Energie zur optimalen Einpassung in das Gitter. Die Dicke der Schicht wächst proportional mit der Anzahl der Pulse [65–67].

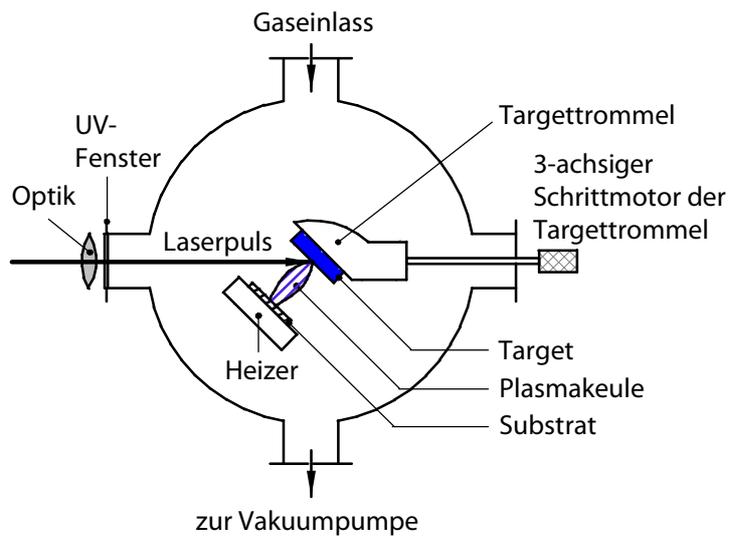


Abbildung 2.4: Prinzip der gepulsten Laserablation. Ein hochenergetischer Laserpuls trifft auf das Target. Dabei wird das abzuscheidende Material explosionsartig und stöchiometrisch abgetragen. Die Teilchen der leuchtenden Plasmakeule schlagen sich auf dem geheizten Substrat nieder.

Parameter wie die Frequenz des Laserpulses, die Energiedichte des Lasers, der Target-Substrat-Abstand und der Prozessdruck beeinflussen die Depositionsrate und den Wachstumsmechanismus. Diese werden in den Abschnitten 6.1 und 6.4 genauer behandelt. Ein Vorteil des PLD-Verfahrens ist die Möglichkeit, diese Parameter voneinander unabhängig zu variieren. Auf Grund dieser Flexibilität kann eine Feinabstimmung des Abscheidungsprozesses erzielt werden [66, 79, 80]. Ein weiterer Vorteil ist die im Vergleich zu anderen PVD-Verfahren³ um mehrere Größenordnungen höhere Depositionsrate von etwa 10^2 nm/s bis 10^5 nm/s [81]. Das PLD-Verfahren ist weiterhin für eine große Anzahl unterschiedlicher Abscheidungsmaterialien und Substrate geeignet. Falls Targets aus unterschiedlichen Materialien im Laserstrahl platziert werden können, besteht sogar die Möglichkeit, Heterostrukturen *in situ* herzustellen. Letztlich hat der PLD-Prozess den großen Vorteil, auch eine komplexe, mehrkomponentige Zusammensetzung des Targets stöchiometrisch in die Schicht zu übertragen.

³Sputtern und MBE (Molecular Beam Epitaxy) besitzen Depositionsraten zwischen 10^{-2} nm/s und 10^{-1} nm/s [81].

Auf Grund der genannten Vorteile ist die gepulste Laserablation besonders für eine reproduzierbare Herstellung hochqualitativer Oxidschichten geeignet. Jedoch gehört die gepulste Laserablation zu den aufwendigen Verfahren. Es ist kaum möglich, großflächige Schichten wirtschaftlich zu deponieren [80].

Das MAD- und PLD-Verfahren sind für ein epitaktisches *in situ*-Wachstum dünner Oxidschichten geeignet und wurden in dieser Arbeit als grundlegende Depositionsverfahren eingesetzt. In den Kapiteln 5 und 6 wird beschrieben, wie eine Optimierung der metallorganischen Aerosolabscheidung beziehungsweise der gepulsten Laserablation zu dynamischen Strukturierungsprozessen führen kann.

2.4 Strukturierungsprozesse

Dünne Schichten dienen als Grundlage für Heterostrukturen und Bauelemente. Ihre Strukturierung erfolgt – wie z. B. in der Halbleitertechnologie – üblicherweise mit Hilfe lithographischer Verfahren und anschließender Strukturübertragung. Obwohl die Art und Weise der Strukturierung und -übertragung variieren kann, bleibt das Grundprinzip dasselbe und wird nachfolgend am Beispiel einer Dünnschichtprobe (siehe Abb. 2.5) erklärt [14, 25, 82].

Lithographische Verfahren erzeugen zunächst die in einer Maske enthaltenen Strukturen «maßgetreu, lagerichtig und (möglichst) defektfrei» [23] auf einer Lackschicht (Resistschicht). Die Maske wird zuvor in separaten Prozessschritten hergestellt (Abb. 2.5-2). Die strahlungsempfindliche Lackschicht wird üblicherweise aufgeschleudert und kann sich auf einem vorher erzeugten Film (Abb. 2.5-3a) als auch auf einem reinen Substrat (Abb. 2.5-3b) befinden. Nun wird die Maske in einem definierten Abstand zur Resistschicht platziert und gezielt bestrahlt (Abb. 2.5-4). Neben der in der Photolithographie üblichen UV-Strahlung können auch Röntgen-, Elektronen- oder Ionenstrahlen eingesetzt werden [23, 26]. Durch die Bestrahlung ändert sich die chemische Zusammensetzung des Lacks. Werden die bestrahlten Bereiche durch die anschließende Entwicklung entfernt, spricht man von einem Positivresist (Abb. 2.5-5), andernfalls von einem Negativresist. Die so entstandenen Strukturen in der Lackschicht dienen dann als Maske für den folgenden Strukturierungsprozess.

Die Strukturübertragung erfolgt durch Ätz- oder Lift-off-Techniken, was einer gezielten Entfernung (Abb. 2.5-6a) beziehungsweise Abscheidung (Abb. 2.5-6b) des Materials entspricht. Bei der Ätztechnik wird zuerst der nicht durch Lack bedeckte Film mit Hilfe eines nassen oder trockenen Ätzverfahrens entfernt [23]. Anschließend wird der restliche Lack mit einem Lösungsmittel abgetragen (Abb. 2.5-7a). Im Gegensatz dazu wird in der Lift-off-Technik das selektiv mit Lack bedeckte Substrat zuerst mit dem zu strukturierenden Material beschichtet (Abb. 2.5-6b). Im anschließendem Lift-off in einem spezifischen Lösungs-

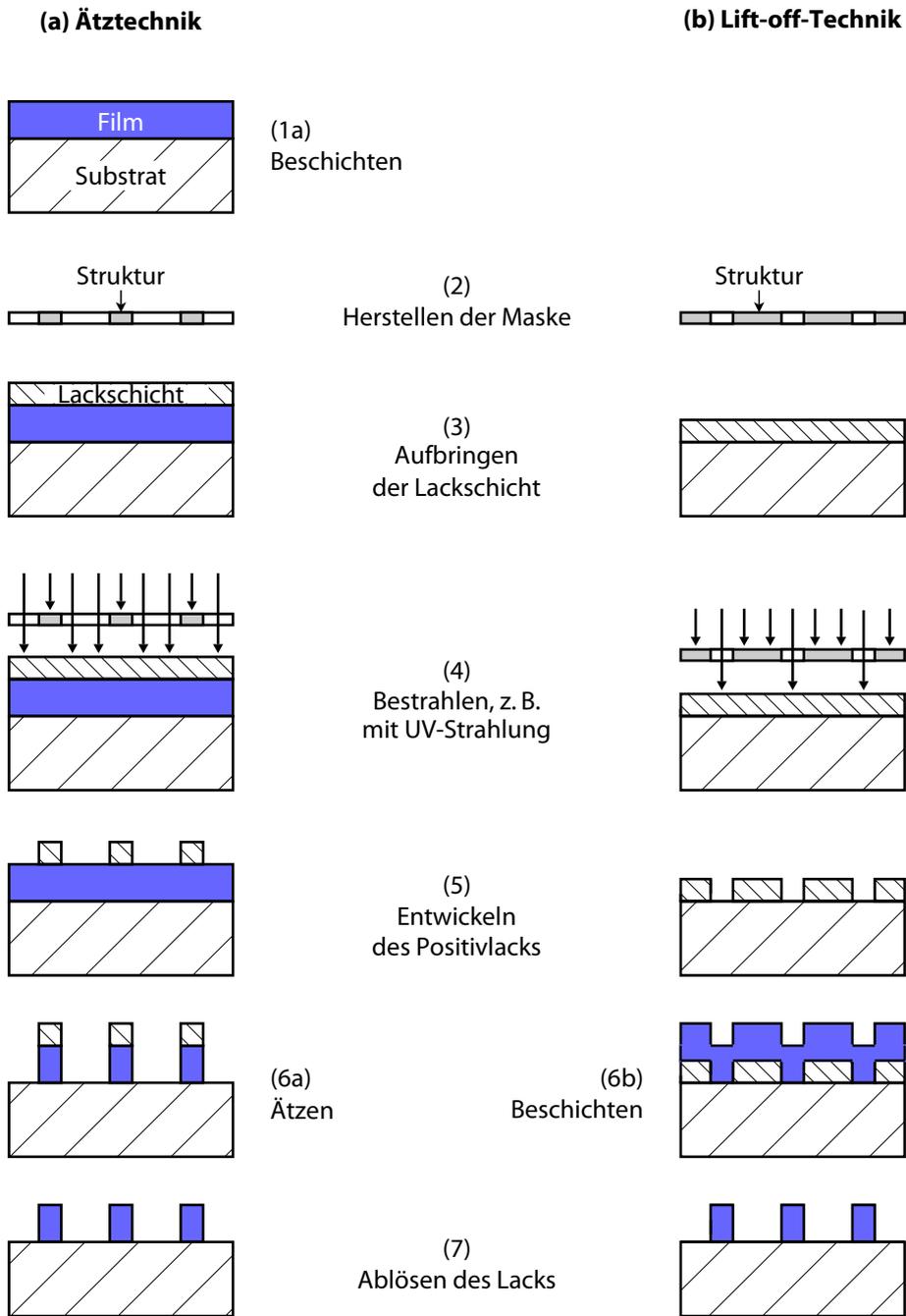


Abbildung 2.5: Veranschaulichung zweier Lithographie-basierter Strukturierungsprozesse am Beispiel eines Positivlacks: (a) Ätztechnik und (b) Lift-off-Technik. Das lithographische Verfahren, bei dem die Maskenstrukturen in die Lackschicht eingeprägt werden, findet in den Schritten (2)–(5) statt. In den restlichen Schritten werden die Schicht hergestellt und die Strukturen übertragen.

mittel werden die beschichteten Lackstellen abgelöst. Es verbleibt die strukturierte Schicht (Abb. 2.5-7b). Eine zusätzliche Strukturierung der Probe ist durch Wiederholung der Prozessschritte (1)–(7) möglich.

Obwohl mit konventionellen Prozessen beliebig viele Werkstoffe auf der Mikro- und Nanometerskala strukturiert werden können, weisen diese Verfahren Nachteile bei der Herstellung oxidischer Heterostrukturen auf. Erstens erfolgt die konventionelle Strukturierung *ex situ*. Chemisch instabile Oxide sind somit nur mit hohem Aufwand strukturierbar [27]. Zweitens kommt die Probenoberfläche in Kontakt mit dem Lack. Dieser Kontakt resultiert unter Umständen in eine verunreinigte Grenzfläche. Drittens treten bei der Strukturübertragung Probleme bei einigen verbreiteten Perowskiten auf. Ionenätzen kann bei SrTiO_3 zur Dotierung und somit zu einer eventuell unerwünschten Veränderung seiner elektrischen Leitfähigkeit (siehe Abschn. 4.2) führen [28, 30]. Nassätzen ist auch mit starken Säuren nur schwer oder gar nicht für die Strukturierung chemisch stabiler Oxide wie SrRuO_3 anwendbar [15, 83]. Viertens ist der Einsatz von Lacken limitiert, da sie für die hohen Abscheidungstemperaturen von Oxiden (etwa $600\text{ }^\circ\text{C}$) nicht geeignet sind [84].

Weitere Nachteile herkömmlicher Strukturierungsverfahren sind genereller Natur und nicht nur auf Oxide begrenzt [1, 23, 26]. Erstens sind die Verfahren nur für planare Substratoberflächen optimiert. Zweitens wird für jede neue Struktur eine neue Maske benötigt. Drittens ist eine immer kleinere Wellenlänge der Strahlquelle erforderlich, um höhere Integrationsdichten zu erreichen.

Kapitel 3

Alternative Strukturierungsverfahren für Oxide

Die im vorherigen Kapitel beschriebenen Nachteile des konventionellen, Lithographie-basierten Strukturierungsverfahrens führten in den letzten Jahren zur Entwicklung alternativer Strukturierungsmethoden. Die Prinzipien solcher alternativen Prozesse sind größtenteils aus der konventionellen Lithographie abgeleitet worden [1, 2]. Unter anderem basieren diese Prozesse auf den Schreib-, Stanz-, Druck- oder molekularen Selbstanordnungsverfahren. Abhängig von dem Anwendungsgebiet unterscheiden sich die Verfahren hauptsächlich hinsichtlich ihrer Strukturzeugung und -übertragung [85].

Für die Herstellung oxidischer Strukturen ist ein Prozess erwünscht, der eine gleichzeitige Strukturzeugung und -übertragung ohne Lackschicht ermöglicht. Dies könnte unter anderem durch ein dynamisches Maskenverfahren erreicht werden. Optimal wäre sogar ein Computer-gesteuertes, maskenloses Verfahren. Für hochqualitative Heterostrukturen muss die Herstellung außerdem unter einer geschützten, kontrollierbaren Atmosphäre stattfinden. Um dies zu erreichen, sind angepasste, alternative Strukturierungsverfahren wie das Inkjet-Schreibverfahren und die Lochmaskenlithographie interessante Kandidaten. Im Folgenden werden diese beiden Prozesse näher beschrieben.

3.1 Inkjet-Schreibverfahren

In den letzten Jahren hat das Inkjet-Schreibverfahren seinen Weg zu technischen Anwendungen in vielfältigen Bereichen wie dem Drucken auf Papier, der Strichkodierung, Biomedizin oder Elektronik gefunden [86]. Es ist ein direktes, maskenloses und berührungsloses Schreibverfahren, das Computer-gesteuert werden kann. Das Verfahren ist somit für eine Herstellung von Strukturen aus funktionellen Materialien im Mikrometerbereich hochinteressant und wird dementsprechend aktiv erforscht.

Beim Inkjet-Schreibverfahren werden Tropfen entweder in dem kontinuierlichen oder *drop-on-demand*- (kurz *dod*) Modus gebildet. Für beide Modi stehen unterschiedliche Techniken zur Verfügung, die in [86–89] erläutert sind. Für Anwendungen mit funktionellen

Materialien ist der piezoelektrische *dod*-Modus vielversprechend. Dieser ermöglicht im Gegensatz zu den anderen Techniken, mit vielfältigen Tinten – z. B. Wasser- oder Lösungsmittel-basiert sowie leitfähig oder isolierend – zu arbeiten.

Das Prinzip des *dod*-Modus [86, 88, 90, 91] ist in Abbildung 3.1 am Beispiel der piezoelektrischen Kompression dargestellt.

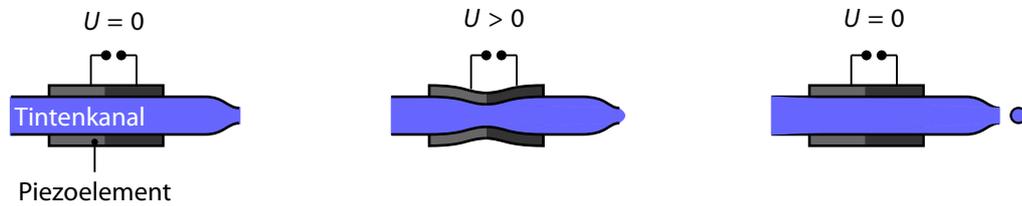


Abbildung 3.1: Prinzip des *drop-on-demand*-Modus mit piezoelektrischer Kompression.

Die Tinte, die sich aus dem in einer Flüssigkeit gelösten, funktionellen Material zusammensetzt, befindet sich in einem Mikrodosierkopf. Der Mikrodosierkopf setzt sich aus einem Kanal und einem damit gekoppelten, piezoelektrischen Wandler zusammen. Die Austrittsöffnung des Kanals ist zu einer Düse verjüngt. Durch eine sprunghafte elektrische Anregung des Piezoelements verringert sich die Querschnittsfläche des Kanals, wodurch die Tinte komprimiert wird. Die daraus entstehenden Druckwellen setzen sich in der Flüssigkeit unter anderem bis zur Düse fort. Dort wird die Flüssigkeit nach außen gestoßen und reißt in Form eines Tropfens ab, wenn die abgegebene kinetische Energie (E_k) größer als die Oberflächenenergie (E_O) des sich zu bildenden Tropfens ist. Mathematisch ausgedrückt muss die Weberzahl (We) größer eins sein, damit die Tropfenbildung stattfindet [91]:

$$We = \frac{E_k}{E_O} = \frac{\rho v^2 r}{6\sigma}, \quad (3.1)$$

wobei ρ die Flüssigkeitsdichte, v die Tropfengeschwindigkeit, r der Tropfenradius und σ die Oberflächenspannung sind. Man spricht von einer sauberen Tropfenbildung, wenn diese ohne Entstehen von Satellitentropfen¹ oder Benetzung der Düsenaustrittsöffnung durch Tinte einhergeht [91]. Im optimierten Verfahren ist der Tropfendurchmesser in etwa so groß wie der Durchmesser der Austrittsöffnung [86]. Der Abstand zwischen zwei Tropfen wird mit der Frequenz (bis zu 30 kHz [88]) der elektrischen Sprunganregung des piezoelektrischen Wandlers kontrolliert. Abbildung 3.2 zeigt die Sequenz einer Tropfenbildung nach M. DÖRING [92].

Die Benetzung der Substratoberfläche durch die Tropfen spielt eine entscheidende Rolle für die Auflösung der Strukturen. Sie wird insbesondere durch die physikalischen Eigenschaften der Tinte und des Substrats, durch die kinetische Energie des ankommenden Tropfens und durch die Temperatur des Substrats bestimmt [88, 89, 93, 94].

¹Satellitentropfen sind solche, die sich zusätzlich zum Haupttropfen bilden.

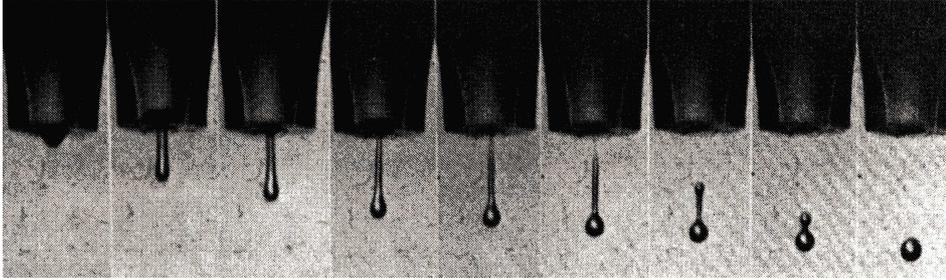


Abbildung 3.2: Photographische Darstellung aufeinander folgender Schritte der Tropfenbildung. Die Austrittsöffnung des Mikrodosierkopfs beträgt etwa $50\ \mu\text{m}$ (Bild aus [92]).

Im Laufe der letzten 40 Jahre ist die Herstellung von Tinten und Düsen für «Standard»-Tintenstrahldrucker zum Stand der Technik geworden. Für das Drucken funktioneller Materialien bleiben die Herausforderungen jedoch hoch. Mit fast jeder neuen Schichtmaterial / Substrat-Kombination müssen die Chemie der Tinte und der Mikrodosierkopf angepasst werden. Dabei muss insbesondere darauf geachtet werden, dass sich die Düse nicht zusetzt und dass sich keine Satellitotropfen bilden [95].

Anwendungen des Inkjet-Verfahrens existieren in unterschiedlichsten Bereichen wie dem Papierdruck und der Optik, Elektronik und Biologie [96–98]. Beispielsweise wird das Inkjet-Schreiben von Polymeren für die Fertigung von Bildschirmen eingesetzt [93, 99]. J. B. SZEZCH *et al.* [100] berichteten von *dod*-geschriebenen, etwa $120\ \mu\text{m}$ breiten, leitfähigen Linien aus Silber und Gold (siehe Abb. 3.3). T. MOUGANIE *et al.* [101] haben bereits $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Strukturen *ex situ* geschrieben (siehe Abb. 3.4). Firmen wie Optomec [102], MicroFab [103] oder Microdrop [104] – um nur einige zu zitieren – führen sogar kommerzielle Drucksysteme, die für funktionelle Materialien adaptiert sind. Nach unserer Kenntnis ist jedoch noch kein *dod*-Inkjet-Verfahren für das *in situ*-Schreiben epitaktischer, oxidischer Strukturen adaptiert worden.

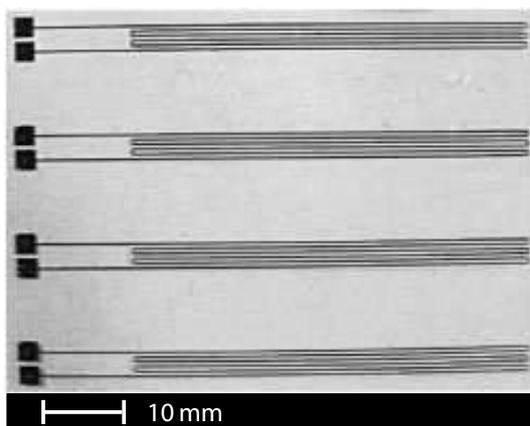


Abbildung 3.3: Photographie von Goldstrukturen, die aus einer Suspension mit dem *dod*-Verfahren geschrieben wurden. Die Linien sind je etwa $120\ \mu\text{m}$ breit. Die Ausdehnung vom Quadrat bis zum rechten Rand beträgt etwa $62\ \text{mm}$ (Bild aus [100]).

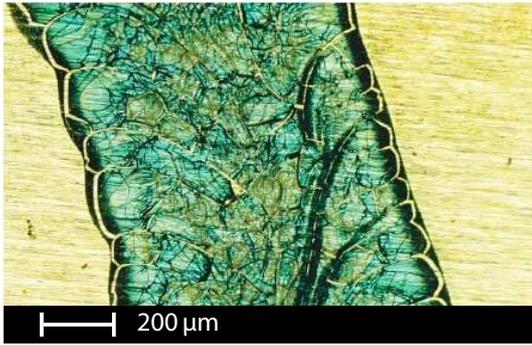


Abbildung 3.4: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Teils einer $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Struktur, die aus einer Acetat-basierten Lösung mit dem *dod*-Verfahren auf ein Silber-Substrat geschrieben wurde. Das Bild wurde direkt nach der Deposition und noch vor dem Tempern unter Sauerstoffatmosphäre aufgenommen (Bild aus [101]).

3.2 Lochmaskenlithographie

Das Verdampfen von Metallen durch eine Lochmaske liegt der Lochmaskenlithographie zugrunde und wird seit Langem als Alternative zur Photolithographie benutzt [105]. Das Prinzip ist in [Abbildung 3.5](#) skizziert. Eine feste Maske (die Lochmaske) enthält die abzubildende Struktur und wird zwischen Materialquelle und Trägermaterial platziert [24]. Die Lochmaske übernimmt dabei die Funktion des Lacks im herkömmlichen Lift-off-Verfahren. Während der Deposition unter Vakuumbedingungen wird dann die entsprechende Struktur auf dem Substrat erzeugt. Im Vergleich zu konventionellen Strukturierungsverfahren mit Lackbeschichtung und Ätzprozessen ist dieses Verfahren weniger aufwendig, sauberer und direkt.

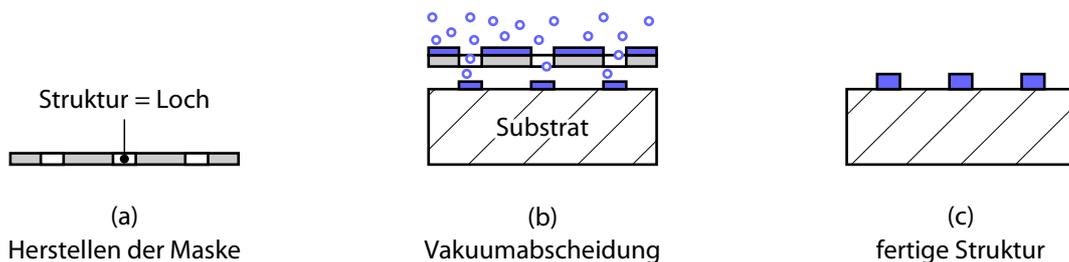


Abbildung 3.5: Prinzip der Lochmaskenlithographie. Die Struktur wird dadurch erzeugt, dass eine Maske zwischen Materialquelle und Substrat platziert wird.

In den letzten Jahren haben Entwicklungen in der Dünnschichterzeugung und -strukturierung sowie in der Mikrotechnik zu einer Verbesserung der verwendbaren Abscheidungsprozesse und Masken geführt. Heute kann die Lochmaskenlithographie auch durch Sputtern, CVD- (Chemical Vapor Deposition), MBE- (Molecular Beam Epitaxy) oder PLD-Verfahren erfolgen [24]. Als Lochmaske kommen unter anderem dünne Metallbleche, Kunststoffschichten oder Membranen aus Siliziumnitrid zum Einsatz. Von allen möglichen Maskenmaterialien wird hauptsächlich spannungsarmes Siliziumnitrid ausgewählt, da dieses chemisch inert, stabil bis etwa $1000\text{ }^\circ\text{C}$ und hochfest ist. Die Maskenstruktur kann sowohl durch einen mechanischen oder chemischen Materialabtrag als auch durch die Kombina-

tion von Lithographie und Ätztechniken erzeugt werden. Die Lochmaske wird nun auf das Substrat geklebt, geklemmt oder in einem definierten Abstand vom Substrat platziert. Die Struktur kann nicht nur auf planaren sondern auf beliebig geformten, sogar mit tiefen Löchern ausgestatteten Substraten gebildet werden [24, 105–109].

Mit einem derartigen Prozess können Strukturanordnungen aus beliebigen, unterschiedlichen Materialien wie Metallen [107, 110], Halbleitern [111], komplexen Oxiden [112–114] oder organischen Substanzen [115] hergestellt werden. Dazu kann eine Vielzahl an Substraten verwendet werden. Unter anderem werden sogar empfindliche und zerbrechliche Substrate wie biologische Substanzen oder selbstorganisierende Monoschichten (SAM, Self-Assembled Monolayer) verwendet [116–118], da die Abscheidung auch ohne physikalischen Kontakt zwischen Maske und Substrat möglich ist [108, 109, 114]. Die Lochmaskenlithographie wurde bereits bei der Herstellung von organischen Leuchtdioden [115], Nanopunkt- und Mikroelektrodenanordnungen [110, 116] verwendet. In Abbildung 3.6 ist beispielsweise die rasterkraftmikroskopische (AFM, Atomic Force Microscopy) Aufnahme einer Gold-Mikroanordnung auf SAM zu sehen, die mit PLD-Verfahren durch eine Membran aus Siliziumnitrid hergestellt wurde [110].

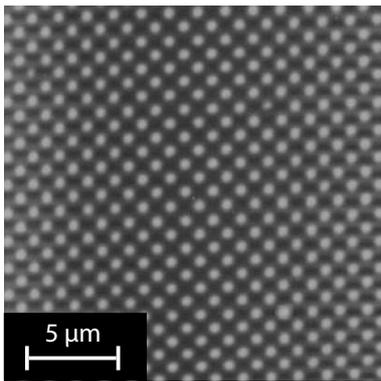


Abbildung 3.6: AFM-Aufnahme von Goldinseln, die mit dem PLD-Verfahren durch eine Siliziumnitrid-Membran auf SAM hergestellt wurden (Bild aus [110]). Die Skala wurde korrigiert.

Strukturen mit Abmessungen kleiner 100 nm sind bereits mit Hilfe der Lochmaskenlithographie hergestellt worden [24]. Im Vergleich zu herkömmlichen Strukturierungsprozessen sind jedoch im Allgemeinen die Kanten von durch Lochmasken abgeschiedenen Strukturen unschärfer. Ursachen dafür sind unter anderem Rückstreuungs- und Diffusionsphänomene, eine nicht punktförmige Strahlquelle und weitere geometrische Parameter der Abscheidungskonfiguration. Unter rein geometrischer Betrachtung können zwei Breiten der abgelagerten Struktur definiert werden (siehe Abb. 3.7). Der mittlere Bereich des Strukturprofils mit Breite $b_{S,\min}$ weist eine konstante Höhe auf. Zu den Rändern hin flacht das Profil ab bis zur maximale Breite $b_{S,\max}$. Die Breiten $b_{S,\max}$ und $b_{S,\min}$ werden wie folgt abgeschätzt:

$$b_{S,\max} = b_L + \frac{l_{M-S}}{l_{M-Q} + d_M} (b_Q + b_L) \quad (3.2)$$

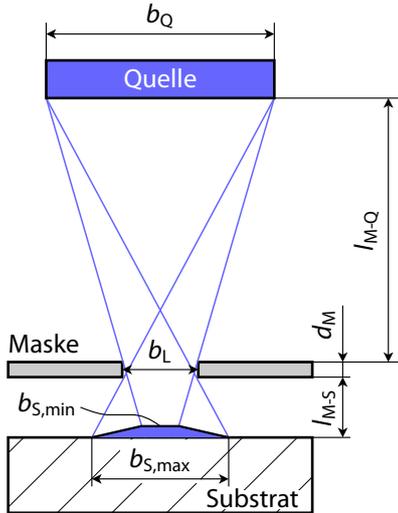


Abbildung 3.7: Geometrische Betrachtung des Aufbaus der Lochmaskenlithographie. Die Variablen sind im Text erklärt.

und

$$b_{S,\min} = b_L - \frac{l_{M-S} + d_M}{l_{M-Q}} (b_Q - b_L), \quad (3.3)$$

wobei b_L und b_Q die Breite des Maskenlochs beziehungsweise der Materialquelle, d_M die Dicke der Maske und l_{M-S} und l_{M-Q} die Abstände zwischen Maske und Substrat beziehungsweise zwischen Maske und Materialquelle sind. Typischerweise gelten $b_Q \gg b_L$ und $l_{M-Q} \gg d_M$, was zu den folgenden vereinfachten Formeln führt:

$$b_{S,\max} \approx b_L + \frac{l_{M-S}}{l_{M-Q}} b_Q \quad (3.4)$$

und

$$b_{S,\min} \approx b_L - \frac{l_{M-S} + d_M}{l_{M-Q}} b_Q. \quad (3.5)$$

Eine optimale Abscheidung durch die Maske würde für $b_{S,\max} \approx b_{S,\min} \approx b_L$ erreicht werden, das heißt, l_{M-Q} sollte so groß und b_Q , d_M und l_{M-S} sollten so klein wie möglich sein. Der geometrisch ideale Fall wäre $l_{M-S} = 0$, was in der Praxis jedoch schwer realisierbar ist, da Verunreinigungen und Unregelmäßigkeiten auf der Substrat- beziehungsweise Maskenoberfläche nicht komplett beseitigt werden können. Der Abstand zwischen Substrat und Maske kann aber auch erst während der Deposition in Folge spannungsinduzierter Verbiegung entstehen [119]. Weiterhin kann sich während der Deposition Material auf der Lochmaskenoberfläche und in ihren Aperturen ablagern. Dies resultiert in einem schrittweisen Zuwachsen der Aperturen, was wiederum verzerrte und unscharfe Strukturen zur Folge hat [119].

Trotz all dieser Herausforderungen haben F. VROEGINDEWEIJ *et al.* mit PLD-basierter

Lochmaskenlithographie bei Raumtemperatur etwa $1\ \mu\text{m}$ große Inseln aus Nickel mit nur geringer Unschärfe ($b_{s,\text{max}}/b_L - 1 \approx 10\%$) hergestellt [110]. Für die Gold-Mikroanordnung auf SAM in Abbildung 3.6 beträgt $b_{s,\text{max}}/b_L - 1 \approx 20\%$.

Dynamische Varianten der Lochmaskenlithographie mit thermischem und Elektronenstrahl-basiertem Verdampfen sind ebenfalls entwickelt worden [120–122]. Dabei werden das Substrat oder die Maske durch piezoelektrische Aktuatoren bewegt. Der größte Vorteil eines dynamischen Verfahrens sind die erweiterten Freiheiten in der Strukturherstellung. Mit einem einfachen Loch in einer Maske können unterschiedliche Strukturen wie Linien, Kreuze oder Ringe bis zum zehn Nanometer-Bereich [123] realisiert werden. Diese Verfahren sind jedoch mit hohem apparativem Aufwand verbunden und für die Strukturierung komplexer Oxide nicht optimiert. Beim thermischen und Elektronenstrahl-basierten Verdampfen ist eine bestimmte chemische Zusammensetzung schwer zu erreichen. Für komplexe Oxide wäre es daher interessant, das thermische Verdampfen durch das PLD-Verfahren zu ersetzen.

Kapitel 4

Verwendete Materialien und Charakterisierungsmethoden

Dieses Kapitel soll zum einen einen Überblick über die in dieser Arbeit verwendeten Schicht- und Substratmaterialien und deren für uns relevanten kristallographischen und physikalischen Eigenschaften geben. Zum anderen werden die Analysemethoden und Messaufbauten vorgestellt.

4.1 Auswahl der Materialsysteme

Die neuartigen Strukturierungsverfahren wurden mit Materialsystemen erprobt, die an unserem Lehrstuhl etabliert sind. Diese sind im Einzelnen:

- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$,
- SrRuO_3 ,
- SrTiO_3 ,
- Nb-dotiertes SrTiO_3 ,
- $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$
- das quasi-zweidimensionale Elektronengas, welches sich an der Grenzfläche zwischen LaAlO_3 und SrTiO_3 bildet [18, 19].

Die Substratmaterialien wurden so ausgewählt, dass der Gitterfehlpassungsparameter f (siehe Abschn. 2.2) zwischen Substrat- und Schichtmaterial ein epitaktisches Wachstum gestattet [13, 124]. Weiterhin muss das Substrat während des gesamten Depositionsvorgangs gegenüber dem Beschichtungsmaterial und der umgebenden Atmosphäre chemisch inert sein. Hauptsächlich wurden (001) SrTiO_3 -Substrate eingesetzt, da diese eine gute Gitteranpassung zu den verwendeten Materialien besitzen (siehe Tab. 4.1). Aus Gründen, die im Abschnitt 4.4 diskutiert werden, wurden zusätzlich (001) LaAlO_3 - und (001) Yttrium-stabilisierte-Zirkonoxid-Substrate verwendet.

Tabelle 4.1: *In-plane*-Gitterfehlpassungsparameter f zwischen den in dieser Arbeit verwendeten Schichtmaterialien und des (001) SrTiO₃-Substrats bei Raumtemperatur. $|f|$ wurde mit den im Abschnitt 4.2 angegebenen Gitterkonstanten a, b und mit (2.1) berechnet. Der Index P kennzeichnet die pseudo-kubische Einheitszelle.

Materialkombination	$ f $
[100] YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} [100] SrTiO ₃	2,2 %
[010] YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} [010] SrTiO ₃	0,6 %
[100] ^P SrRuO ₃ [100] SrTiO ₃	0,6 %
[100] SrNb _{x} Ti _{1-x} O ₃ [100] SrTiO ₃	0,1-3,3 %
[100] ^P LaAlO ₃ [100] SrTiO ₃	3,0 %
[100] ^P La _{2/3} Ca _{1/3} MnO ₃ [100] SrTiO ₃	1,2 %

4.2 Eigenschaften der Schichtmaterialien

Die YBa₂Cu₃O_{7- δ} -Kristallstruktur setzt sich aus einem Stapel dreier unvollständiger Perowskit-Einheitszellen zusammen (siehe Abb. 4.1). Eine Y-Cu-O-Einheitszelle wird von je einer Ba-Cu-O-Einheitszelle eingeschlossen. Die Sauerstoffplätze in der Yttriumebene bleiben immer unbesetzt, während die Besetzung der Bariumebenen immer vollständig ist. Die Sauerstoffplätze der Kupferebenen oberhalb und unterhalb des Yttriumions sind immer besetzt und formen CuO₂-Schichten. In den zwei äußeren Kupferebenen werden abhängig vom Sauerstoffgehalt $7 - \delta$ entweder CuO-Ketten oder stochastische CuO-Anordnungen gebildet [125,126]. Ist $\delta < 0,5$, bildet sich unter Raumbedingungen die orthorhombische Kristallstruktur (Abb. 4.1-a) mit den Gitterparametern $a = 3,82 \text{ \AA}$, $b = 3,88 \text{ \AA}$, $c = 11,68 \text{ \AA}$ aus [127]. In dieser Phase ordnen sich die Sauerstoffionen ausschließlich in die $(0, \frac{1}{2}, 0)$ Stellen entlang der b -Achse und lassen die $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ Stellen längs der a -Achse vakant, wodurch CuO-Ketten entstehen. Dagegen werden bei niedrigerem Sauerstoffgehalt ($\delta \geq 0,65$) die linearen Ketten zerstört. Die Sauerstoffplätze werden stochastisch besetzt (siehe gelbe Sauerstoffstellen in Abb. 4.1-b). In diesem Fall relaxiert das Gitter von YBa₂Cu₃O_{7- δ} in die tetragonale Phase mit den Gitterparametern $a = b = 3,86 \text{ \AA}$ und $c = 11,82 \text{ \AA}$ [127].

Die variable Sauerstoffbeladung des YBa₂Cu₃O_{7- δ} hat nicht nur Einfluss auf die Kristallstruktur sondern auch auf die physikalischen Eigenschaften. Mit der Sauerstoffbeladung ändert sich die Löcherkonzentration p in den Kupferebenen. In seiner tetragonalen Phase ($\delta \geq 0,65$) ist YBa₂Cu₃O_{7- δ} unterhalb der Néel-Temperatur T_N ein antiferromagnetischer Isolator [126]. Das völlig Sauerstoff-beladene YBa₂Cu₃O₇ ($\delta = 0$) ist einen p-Typ Supraleiter mit einer kritischen Temperatur $T_c \approx 93 \text{ K}$ [13, 52, 128]. Die Abhängigkeit der T_c und T_N -Werte von der Löcherkonzentration wird in Abbildung 4.2 gezeigt [129].

Der typische Verlauf des Widerstandes eines YBa₂Cu₃O_{7- δ} -Films¹ in Abhängigkeit von

¹Hergestellt von R. HELD mittels PLD auf terminiertem SrTiO₃-Substrat. Laserfrequenz: 5Hz, Laserenergie: 750 mJ, 600 Laserschüsse, $p_{O_2} \approx 0,25 \text{ mbar}$, Depositionstemperatur etwa 760 °C.

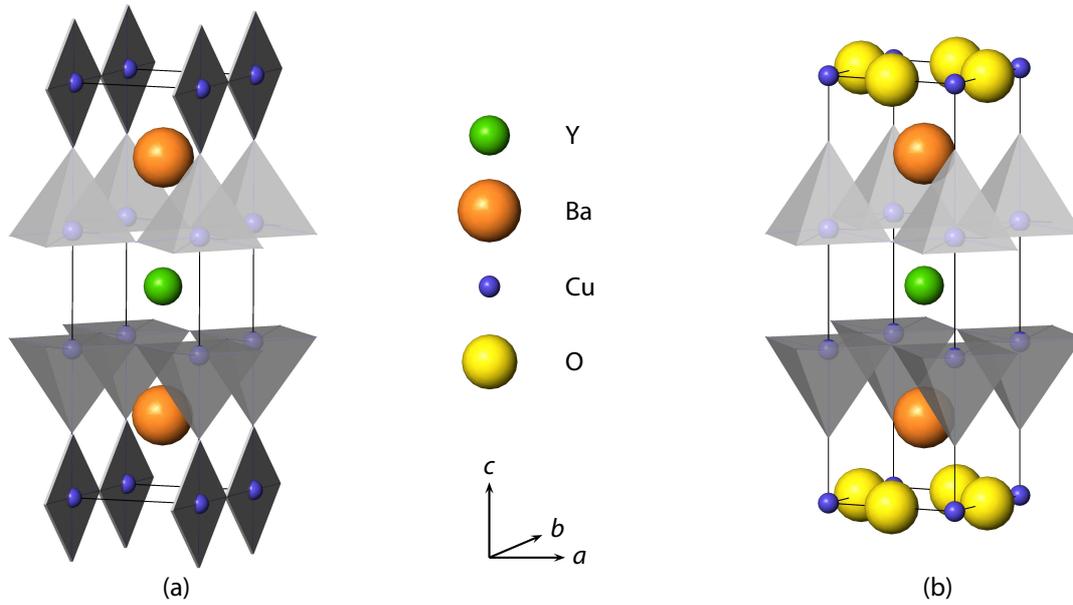


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung zweier Phasen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: (a) die orthorhombische Phase ($\delta < 0,5$) mit Cu-O-Ketten entlang der b -Achse in den äußeren Cu-Ebenen, (b) die tetragonale Phase ($\delta \geq 0,65$) mit stochastisch besetzten Sauerstoffplätzen (gelb) in den äußeren Cu-Ebenen.

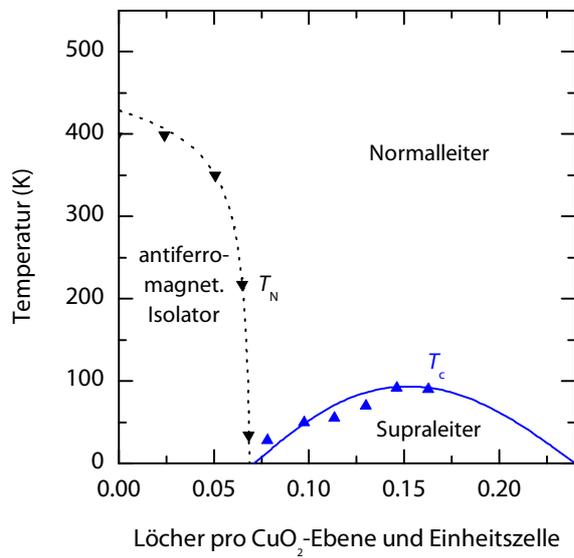


Abbildung 4.2: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Diagramm aus [129]).

der Temperatur ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Ein sprunghaftes Verschwinden des Widerstands ist zu erkennen. Die kritische Temperatur T_c ist hier als die maximale Temperatur, bei der der Widerstand verschwindet, definiert. Oberhalb und unterhalb von T_c (hier 90,5 K) ist $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ normalleitend beziehungsweise supraleitend.

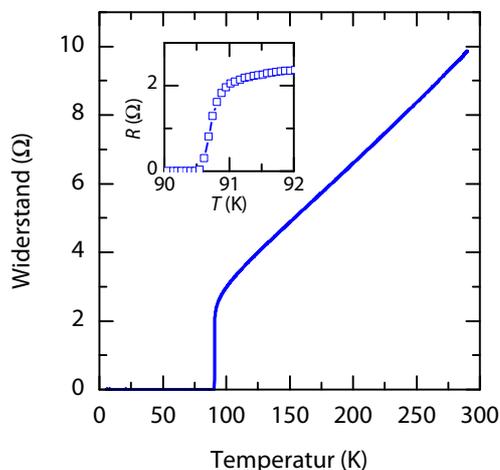


Abbildung 4.3: Widerstandsverlauf eines mittels PLD hergestellten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Films auf einem SrTiO_3 -Substrat in Abhängigkeit der Temperatur. Im Einschub ist der Temperaturbereich um $T_c \approx 90,5$ K vergrößert dargestellt. (Mit freundlicher Genehmigung von R. HELD).

Die Anisotropie der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Kristallstruktur hat anisotrope physikalische Eigenschaften zur Folge. Unter anderem ist im normalleitenden Zustand bei Normalbedingungen der elektrische Widerstand entlang der c -Achse etwa eine Größenordnung höher als in der ab -Ebene [130].

Bis zur Entdeckung der Supraleitfähigkeit in der La-Ca-Cu-O Kupferoxid-Verbindung ($T_c \approx 30$ K) im Jahr 1986 durch J. G. BEDNORZ und K. A. MÜLLER war die Supraleitfähigkeit ein Phänomen, das bis maximal 23 K begrenzt war [6, 128]. Die erfolgreiche Synthese von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ im Jahr 1987 durch P. C.-W. CHU und M. K. WU eröffnete zum ersten Mal die Möglichkeit, die Supraleitfähigkeit oberhalb der Siedetemperatur des flüssigen Stickstoffs (77 K) anzuwenden [128]. Der dadurch geringere Aufwand in der erforderlichen Kältetechnik bereitete den Weg zu Anwendungen der Hochtemperatursupraleitung. Aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten werden bereits Mikrowellenfilter in Mobilfunk-Basisstationen und Josephson-Kontakte für die Herstellung von Bauelementen wie das SQUID gefertigt [11]. Ein möglicher Einsatz von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ in Wechselstromübertragungskabel ist wahrscheinlich eines der bekanntesten Anwendungsgebiete [11,131]. Beispielsweise ist seit Anfang des Jahres 2008 ein etwa 30 m langes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Stromkabel Teil des Energieversorgungsnetzes in Albany (New York, USA) [132]. Der Einsatz eines supraleitenden Kabels ist auch in Augsburg für die Versorgung unserer Universität geplant [133].

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ wurde in dieser Arbeit insbesondere als Testmaterial für die Entwicklung der neuen dynamischen Lochmaskenlithographie verwendet. Außerdem wurde es als p-Leiter für die Herstellung von Dioden eingesetzt.

SrRuO₃ wurde erstmals 1959 von J. J. RANDALL und R. WARD synthetisiert und charakterisiert [134]. SrRuO₃ besitzt eine orthorhombische, Perowskit-verwandte Struktur (Abb. 4.4), deren Gitterkonstanten bei Raumtemperatur $a = 5,57 \text{ \AA}$, $b = 5,53 \text{ \AA}$ und $c = 7,84 \text{ \AA}$ [135] sind. Die Einheitszelle kann aber auch als ein verzerrter, pseudo-kubischer Perowskit mit der Gitterkonstante $a^P = 3,93 \text{ \AA}$ beschrieben werden [136, 137].

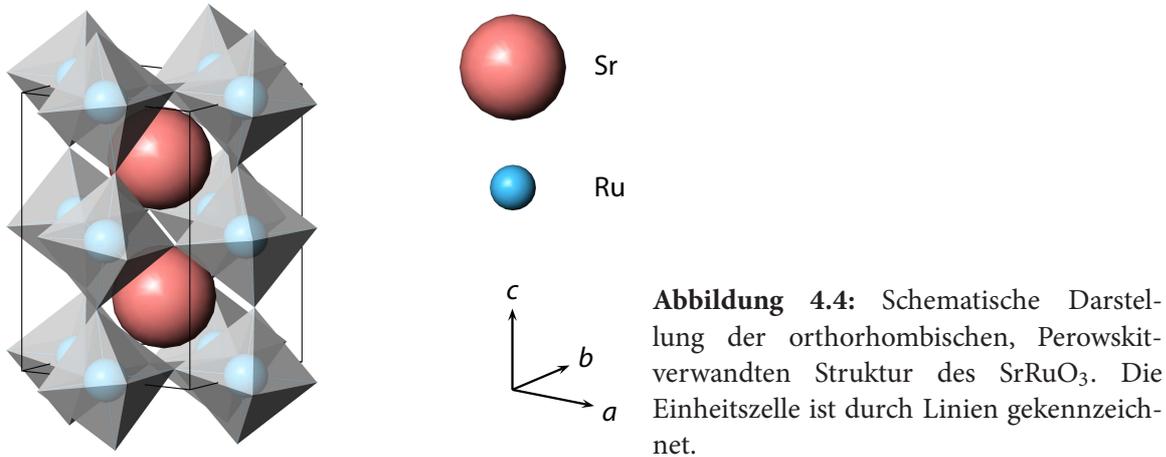


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der orthorhombischen, Perowskit-verwandten Struktur des SrRuO₃. Die Einheitszelle ist durch Linien gekennzeichnet.

Strontiumruthenat ist metallisch mit einem spezifischen Raumtemperaturwiderstand von $\rho \approx 300 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ [136, 138]. Abbildung 4.5 zeigt die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes eines dünnen SrRuO₃-Films auf einem SrTiO₃-Substrat [139]. Der Knick bei $T \approx 150 \text{ K}$ kennzeichnet den paramagnetisch-ferromagnetischen Phasenübergang [140]. SrRuO₃ hat weiterhin eine hohe thermische Leitfähigkeit und ist außerordentlich stabil gegenüber Korrosion und Säuren [15, 37, 83].

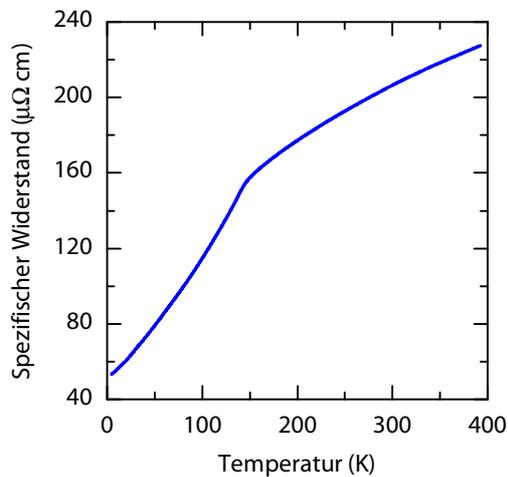


Abbildung 4.5: Widerstandsverlauf eines mittels PLD hergestellten SrRuO₃-Films auf einem SrTiO₃-Substrat in Abhängigkeit der Temperatur. Der Knick bei etwa 150 K kennzeichnet den paramagnetisch-ferromagnetischen Phasenübergang (Daten aus [139]).

Auf Grund der oben genannten kristallographischen und physikalischen Eigenschaften wird SrRuO₃ als Elektrode, als Metall in Josephson-Kontakten oder als Pufferschicht für die Herstellung oxidischer, perowskitischer Bauelemente eingesetzt [15, 141, 142]. In dieser Arbeit ist die strukturelle und chemische Verträglichkeit des Ruthenats mit YBa₂Cu₃O_{7- δ} für

die Herstellung von Heterostrukturen von besonderem Interesse.

SrTiO₃ ist einer der wenigen Perowskite, der bereits bei Umgebungsdruck und Raumtemperatur die ideale kubische Perowskitstruktur besitzt [34, 143, 144]. Seine kubische Anordnung ($a = 3,905 \text{ \AA}$) ist in Abbildung 4.6 skizziert und kann als eine periodische Anordnung von SrO- und TiO₂-Ebenen beschrieben werden.

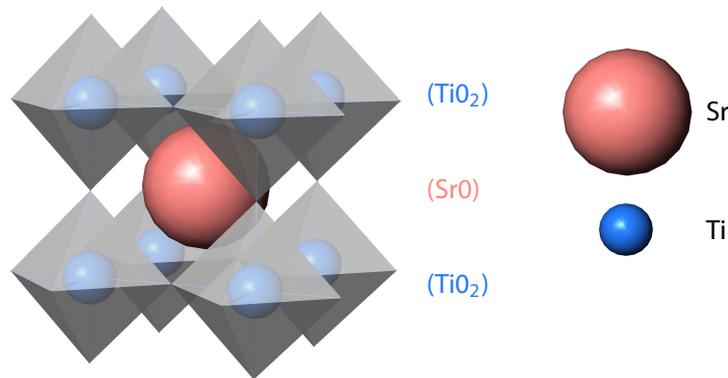


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der bereits bei Raumtemperatur idealen Perowskitstruktur von SrTiO₃. Die Ti-Ionen sind jeweils von einem Sauerstoffoktaeder umgeben.

SrTiO₃ ist ein paraelektrischer Bandisolator mit einer Bandlücke von 3,2 eV bei Raumtemperatur [18, 145, 146]. Seine Eigenschaften können jedoch durch äußere Einflüsse wie induzierte Gitterspannung, angelegtes elektrisches Feld, mechanischen Druck [20, 144, 147] oder Dotierung [44, 148, 149] verändert werden. Die Auswirkung einer Nb-Dotierung auf die Kristallstruktur und die Transporteigenschaften von SrTiO₃ wurde beispielsweise für mittels PLD auf SrTiO₃-Substraten hergestellte Schichten von T. TOMIO *et al.* [144] untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass mit wachsender Nb-Dotierung der Wert der Gitterkonstante und die elektrische Leitfähigkeit der SrNb_xTi_{1-x}O₃-Schichten zunehmen. Durch eine Nb-Dotierung wird auch die Bandstruktur von SrNb_xTi_{1-x}O₃ beeinflusst, was zu einer Farbänderung des Kristalls führt. Dies wird am Beispiel zweier SrNb_xTi_{1-x}O₃-Substrate in Abbildung 4.7 verdeutlicht.

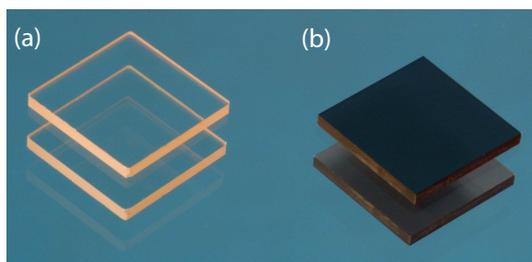


Abbildung 4.7: Photographie von zwei SrNb_xTi_{1-x}O₃-Substraten ($10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$), die die Farbänderung durch eine Nb-Dotierung x verdeutlicht. Während (a) undotiertes, beidseitig poliertes SrTiO₃ transparent ist, erscheint (b) mit 0,1-Gewichtsprozent Nb-dotiertes, einseitig poliertes SrTiO₃ dunkelfarbig.

Auf Grund des breiten Spektrums an Eigenschaften werden SrTiO₃ und seine dotierten Varianten in einer Vielzahl von Anwendungen eingesetzt. Insbesondere macht es seine strukturelle Anpassungsfähigkeit an eine Vielzahl von Perowskiten als Substrat oder Pufferschicht für oxidische Heterostrukturen beliebt [150, 151]. Beispielsweise werden SrTiO₃ und

$\text{SrNb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ in unterschiedlichsten Heterostrukturen (Metall-Isolator-Halbleiter, Metall-Isolator-Metall, Supraleiter-Isolator-Supraleiter, . . .) für die Herstellung von Dioden, elektrischen Feldeffektbauelementen und SQUIDS verwendet [41, 152–155].

In dieser Arbeit wurde SrTiO_3 sowohl als Substrat als auch als Isolator für die Herstellung von Bauelementen verwendet. Nb-dotiertes SrTiO_3 wurde als n-Leiter eingesetzt.

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ gehört zu der Materialklasse der Manganoxide $A_{1-x}A'_x\text{MnO}_3$, wobei A ein dreiwertiges Kation der seltenen Erden (z. B. La^{+3} , Pr^{+3}) und A' ein bivalentes Kation der alkalischen Erden (z. B. Ca^{+2} , Sr^{+2}) sind. Die Perowskit-verwandte Kristallstruktur des $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ hängt von der Dotierung x ab [156]. Zum Beispiel tritt die orthorhombische Kristallstruktur bei der Dotierung $x = 1/3$ auf. Die Gitterparameter betragen dann $a \approx b \approx \sqrt{2} a^p$ und $c \approx 2 a^p$, wobei $a^p = 3,858 \text{ \AA}$ der pseudo-kubische Gitterparameter ist [157].

Die elektrischen und magnetischen Eigenschaften von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ hängen stark von der chemischen Zusammensetzung ab. Diese Abhängigkeit ist auf das Zusammenspiel zwischen Gitter-, Ladungs-, Spin- und Orbitalordnungen zurückzuführen und wird teilweise durch die Wechselwirkungsaustauschtheorie [158] und durch Jahn-Teller-Verzerrungen der MnO_6 -Oktaeder [55] erklärt [77, 156]. Es existieren vier Phasen, die in Abbildung 4.8 illustriert sind [159]. Im ferromagnetischen Metallzustand wird der kolossale magnetoresistive Effekt (CMR-Effekt) beobachtet. Dieser ist bei einer Dotierung von $x \approx 0,35$ optimal, da hier eine maximale Curie-Temperatur von etwa 260 K erreicht wird [156]. Deswegen werden hauptsächlich $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ -Phasen untersucht. Die beim CMR-Effekt auftretende Abhängigkeit des elektrischen Widerstands von dem angelegten Magnetfeld wird in Abbildung 4.9 gezeigt [159]. Mit steigendem Magnetfeld nimmt die Temperatur des Metall-Isolator-Übergangs T_{MI} zu und der entsprechende Widerstand ab.

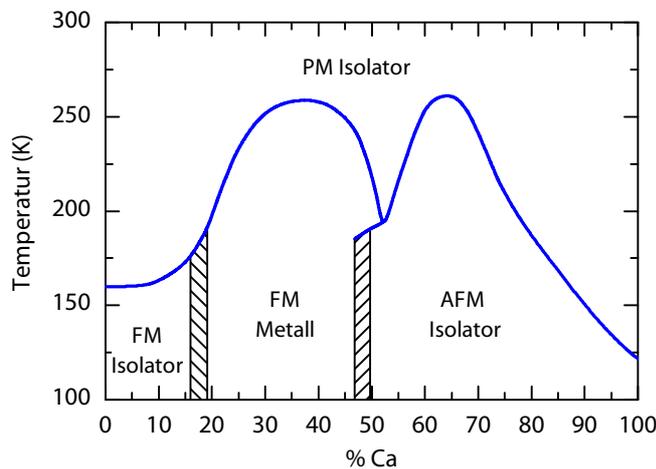


Abbildung 4.8: Phasendiagramm von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Die elektromagnetischen Eigenschaften sind in Abhängigkeit der Ca-Dotierung in % aufgetragen. PM: paramagnetisch, FM: ferromagnetisch, AFM: antiferromagnetisch (Diagramm nach [159]).

Es wurden mit einem Lösung-basierten Strukturierungsverfahren bereits dünne, epitaktische Schichten aus $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ hergestellt [72, 77]. Die Chemie dieses Verfahrens wurde dementsprechend für den Zweck dieser Arbeit übernommen.

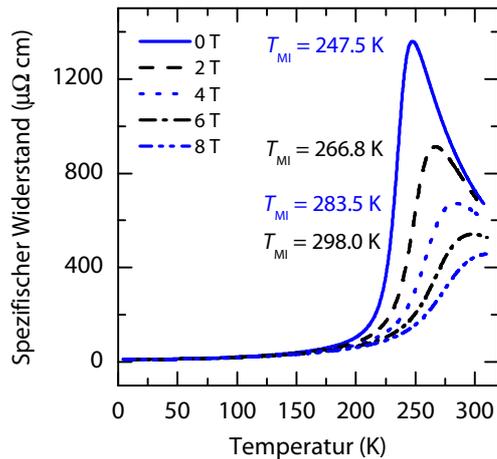


Abbildung 4.9: Temperaturabhängiger Widerstandsverlauf eines mit PLD-Verfahren hergestellten $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ -Films bei Magnetfeldern bis 8 T (Daten aus [139]).

4.3 Eigenschaften der Grenzfläche zwischen LaAlO_3 und SrTiO_3

Ein quasi-zweidimensionales Elektronengas (q2DEG) bildet sich an der Grenzfläche zwischen den beiden Bandisolatoren Lanthanaluminat und Strontiumtitanat² (siehe Abb. 4.10) unter zwei Voraussetzungen: Erstens muss das SrTiO_3 -Substrat, auf welches LaAlO_3 epitaktisch aufgewachsen wird, mit einer TiO_2 -Lage terminiert sein [18, 19]. Zweitens haben S. THIEL *et al.* herausgefunden, dass sich die leitfähige Grenzschicht erst ab einer kritischen Dicke d_c von mindestens vier Monolagen LaAlO_3 formiert [49]. Die Leitfähigkeit entsteht dabei durch n-Ladungsträger. Bei bis zu drei Monolagen LaAlO_3 bleibt die Grenzschicht isolierend (siehe Abb. 4.11). Weiterhin wurde in Zusammenarbeit mit unserem Lehrstuhl gezeigt, dass das Elektronengas bei ungefähr 200 mK supraleitend wird [160]. Das Elektronengas zeigt außerdem Photoleitfähigkeit [161], welche bei elektrischen Transportmessungen berücksichtigt werden muss.

Für die Entstehung der Leitfähigkeit werden zwei Modelle diskutiert. Zum einen, wie bereits 2004 von A. OHTOMO *et al.* vorgeschlagen, könnten freie Ladungsträger durch die polare Diskontinuität an der Grenzfläche zwischen polarem LaO^+ und unpolarem TiO_2^0 entstehen (siehe Abb. 4.10) [18, 162]. Zum anderen wird die beobachtete Leitfähigkeit des Elektronengases auf mögliche vorhandene Sauerstofffehlstellen im SrTiO_3 zurückgeführt [163, 164]. Unter Depositionsbedingungen behandelte Substrate, auf welchen LaAlO_3 nicht beziehungsweise mit einer Dicke $d < d_c$ ablatiert wurde, blieben jedoch isolierend [18, 165]. Diese Beobachtung weist zusammen mit kürzlich erzielten Ergebnissen von S. THIEL *et al.* [49] und M. BALESTIC *et al.* [166] auf die Bedeutung der polaren Diskontinuität hin.

Das Elektronengas wurde im Rahmen dieser Arbeit als n-Leiter für die Herstellung von p-i-n-Übergängen verwendet.

²Die Bandlücken von LaAlO_3 und SrTiO_3 betragen 5,6 eV beziehungsweise 3,2 eV [18].

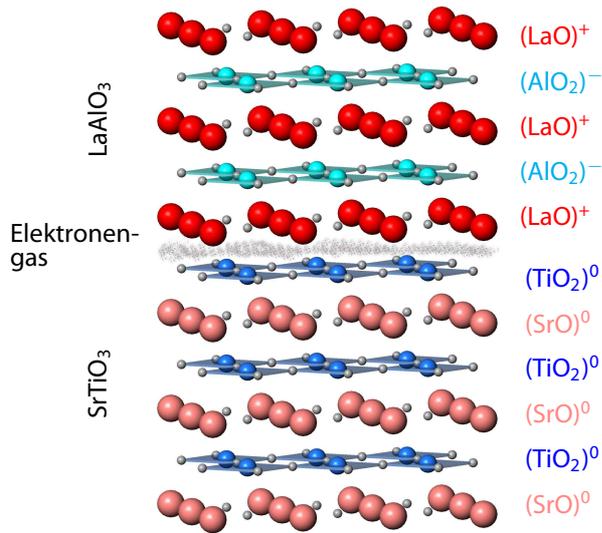


Abbildung 4.10: Schematische Darstellung des Elektronengases, welches an der Grenzfläche zwischen den beiden Bandisolatoren LaAlO_3 und SrTiO_3 entstehen kann.

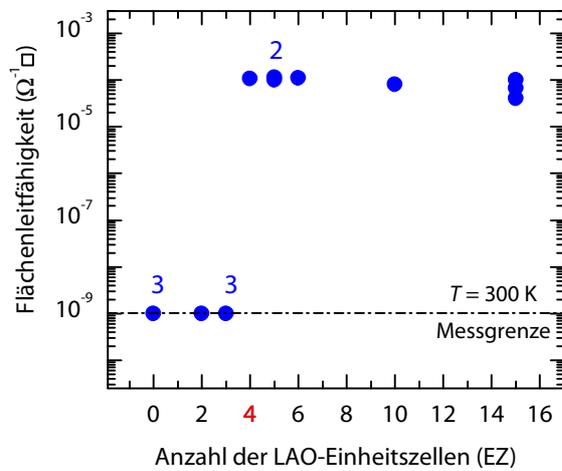


Abbildung 4.11: Einfluss der Anzahl der gewachsenen LaAlO_3 -Einheitszellen (EZ) auf die Leitfähigkeit der $\text{LaAlO}_3 / \text{SrTiO}_3$ -Grenzschicht. Eine kritische Dicke $d_c = 4$ EZ wird beobachtet. Unterhalb von d_c bleibt die Grenzfläche isolierend. Die Zahl neben den Datenpunkten gibt die Probenanzahl an, deren Daten im Diagramm auf einen Punkt fallen (Daten aus [49]).

4.4 Kristallstruktur der Substrate

In der vorliegenden Arbeit wurden hauptsächlich unbehandelte (001) SrTiO_3 -Substrate verwendet. Ihre Kristallstruktur und Eigenschaften wurden bereits in Abschnitt 4.2 beschrieben. Im unbehandelten Zustand besteht die Substratoberfläche aus einer Mischung von SrO - und TiO_2 -Ebenen. Für die Herstellung des q2DEG zwischen LaAlO_3 und SrTiO_3 ist jedoch die Terminierung der SrTiO_3 -Substratoberfläche mit einer TiO_2 -Lage Grundvoraussetzung (siehe Abschn. 4.2). Die Möglichkeit, eine SrTiO_3 -Oberfläche zu terminieren, wurde erstmals von M. KAWASAKI *et al.* beschrieben [167]. Die hier verwendeten **TiO₂-terminierten SrTiO₃-Substrate** wurden von S. THIEL präpariert. Dies erfolgte durch eine chemische Behandlung der Substrate mit entionisiertem Wasser und anschließend mit gepufferter Flusssäure (87,5% NH_4F , 12,5% HF) [168]. Abschließend wurden die Substrate in

reiner Sauerstoffatmosphäre getempert. Die Änderung der Topographie durch diese Behandlung ist in Abbildung 4.12 zu sehen.

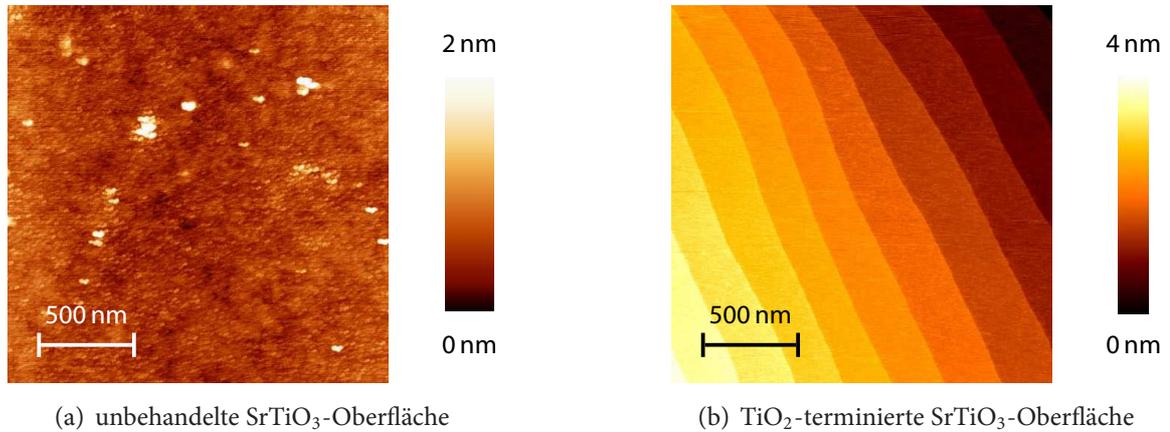


Abbildung 4.12: AFM-Aufnahmen zweier SrTiO₃-Substratoberflächen. (a) Ein gereinigtes jedoch chemisch und thermisch unbehandeltes Substrat weist eine Rauigkeit von etwa 0,2 nm (RMS-Wert) auf und zeigt keine definierte Topographie. (b) Nach der TiO₂-Terminierung ist die Oberfläche glatter ($\approx 0,1$ nm) und zeigt eine Abstufung um je eine Einheitszelle SrTiO₃ (Abb. (b) mit freundlicher Genehmigung von S. THIEL).

Der Einsatz von SrTiO₃ bei der Herstellung von Nb-dotierten SrTiO₃-Strukturen ist nicht optimal. Beim Wachstum von Nb-dotiertem SrTiO₃ mittels PLD werden Temperaturen von etwa 800 °C und ein geringer Hintergrunddruck verlangt [169,170]. Unter diesen Bedingungen können jedoch Sauerstofffehlstellen an der Substratoberfläche entstehen [148]. Dadurch würde das isolierende SrTiO₃ in das leitfähige SrTiO_{3-x} umgewandelt, was für Messungen an den Nb-dotierten SrTiO₃-Strukturen problematisch sein könnte. Ein stabiles Substrat, das außerdem eine ähnliche Kristallstruktur wie SrTiO₃ aufweist, ist **(001) LaAlO₃**. Dieses wurde für das Wachstum von SrNb_xTi_{1-x}O₃ bevorzugt. LaAlO₃ besitzt bei Raumtemperatur eine rhombohedrische, Perowskit-verwandte Kristallstruktur, die als pseudo-kubische Einheitszelle mit dem Gitterparameter $a^p \approx 3,79$ Å beschrieben werden kann [13, 18].

Für Untersuchungen der Epitaxie mit ϕ -Scans (siehe Abschn. 6.7) war ein drittes Substratmaterial, dessen Kristallstruktur abweichend von der perowskitischen Struktur ist, notwendig. Ein dafür geeignetes Substrat ist **(001) Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ)**. YSZ besitzt eine kubische Einheitszelle des Typs Kalziumfluorid (siehe Abb. 4.13), deren Gitterparameter a von der Dotierung abhängt [74, 171]. In dieser Arbeit wurden mit 9,5 mol% Y₂O₃-stabilisierte Zirkonoxid-Substrate verwendet. Aus Röntgenmessungen (siehe Abb. 4.14) und dem Braggschen Gesetz ergab sich $a = 5,14$ Å. Dies entspricht einem Gitterfehlpassungsparameter von 34,5 % für [100] YBa₂Cu₃O_{7- δ} || [100] YSZ. Betrachtet man den Abstand der Sauerstoffatome im YSZ beziehungsweise in der CuO₂-Ebene vom YBa₂Cu₃O_{7- δ} , ergibt sich ein relativer Fehler von nur etwa 6 % für [110] YBa₂Cu₃O_{7- δ} || [100] YSZ [172].

Die in dieser Arbeit verwendeten, einseitig polierten $10 \times 10 \times 1$ mm³ Substrate stammen

von den Firmen Crystec, Earth Chemicals und ESCETE. Aus diesen Quadern wurden teilweise etwa $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ Substrate gesägt.

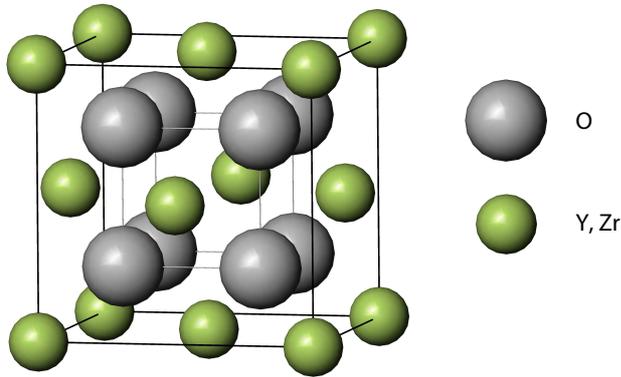


Abbildung 4.13: Schematische Darstellung der Kristallstruktur des Yttrium-stabilisierten Zirkonoxids.

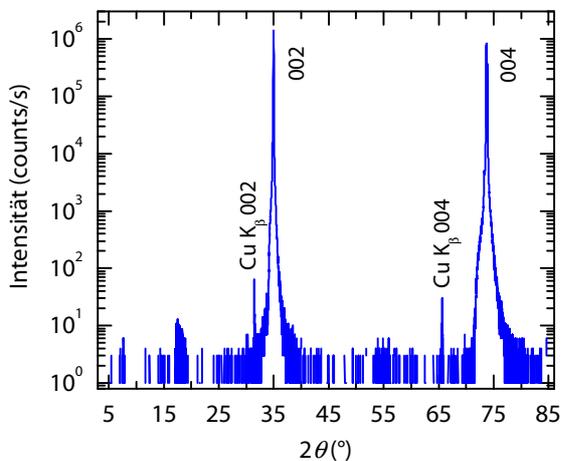


Abbildung 4.14: θ - 2θ -Röntgendiffraktogramm eines (001) YSZ-Substrats.

4.5 Analysemethoden

Die verwendeten Substrate und die hergestellten Schichten wurden hinsichtlich ihrer Topographie, kristallographischen Orientierung, Geometrie und chemischen Zusammensetzung charakterisiert.

Die Oberflächentopographie und der RMS-Wert der Rauigkeit, R_{rms} ³, wurden durch Rasterkraftmikroskopie⁴ im *tapping mode* ermittelt. Es wird das Höhensignal gezeigt. Die AFM-Rohdaten wurden mit der Wsxn-Software [173] ausgewertet. Um eine hohe Qualität der AFM-Aufnahme zu gewährleisten, wurden die Proben typischerweise direkt nach dem Ausbau aus der Depositionskammer analysiert.

³Der RMS-Wert der Rauigkeit innerhalb eines gegebenen Bereich ist: $R_{\text{rms}} = \sqrt{\sum_{i=1}^N Z_i^2} / \sqrt{N}$, wobei N die Anzahl an Messpunkten innerhalb des Bereiches und Z_i die Höhe am Messpunkt i sind.

⁴Autoprobe cp von Park Scientific Instruments und Nanoscope[™] IIIa Multimode[™] von Digital Instruments.

Ziel der Strukturanalyse war die Bestimmung der Epitaxie der hergestellten Schicht bezüglich des Substrats (siehe Abschn. 2.2). Dies erfolgte durch Vierkreis-Röntgendiffraktometrie. Die Kenngrößen θ , ψ und ϕ sind in Abbildung 4.15 dargestellt. $\theta/2\theta$ -Diffraktogramme geben Informationen über die kristallographische Struktur und die *out-of-plane*-Orientierung der Schicht. Durch ϕ -Scans wird die *in-plane*-Beziehung zwischen den kristallographischen Richtungen der Schicht und die des Substrats bestimmt. Das verwendete Philips X'Pert MPD Röntgendiffraktometer⁵ ist mit einer Kupferanode und einem Monochromator ausgestattet. Der Monochromator befindet sich jedoch auf der Detektor- und nicht auf der Strahlquelle-Seite. Dadurch können zusätzlich zu den Reflexen der Kupfer K_{α} -Linien ($K_{\alpha 1}$: $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ und $K_{\alpha 2}$: $\lambda = 1,54439 \text{ \AA}$) auch jene der Kupfer K_{β} -Linie ($\lambda = 1,39222 \text{ \AA}$) im Messsignal auftreten (siehe Abb. 4.14).

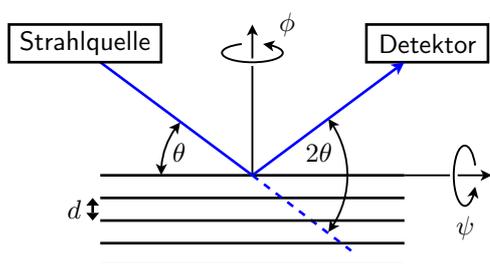


Abbildung 4.15: Kenngrößen zur Beschreibung der Vierkreis-Röntgendiffraktometrie: θ ist der Einfall- bzw. Reflexionswinkel, ψ ist der Kippwinkel, ϕ ist der Rotationswinkel und d ist der Netzebenenabstand.

Die Strukturgeometrie (Abmessungen der Struktur) wurde unter einem Lichtmikroskop bestimmt. Die Dicke der Struktur wurde mit einem Profilometer⁶ gemessen. Das Profil der Struktur wird dabei durch das Abtasten der Probenoberfläche mit einer Diamantnadel erzeugt. Diese taktile Methode kann jedoch die Probenoberfläche beschädigen und wurde deswegen erst nach den Analysen und Messungen durchgeführt. Zur Kalibrierung der Profilometermessungen wurde ein $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Film in einer H_3PO_4 -Lösung nassgeätzt⁷ und dessen Dicke anschließend mittels AFM und Profilometer gemessen. Daraus wurde eine Abscheiderate für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ von $r = 0,14 \pm 0,03 \text{ nm / Laserschuss}$ ermittelt. Dieser Wert stimmt mit den aus vorherigen Experimenten bekannten Abscheideraten überein.

Die Elementzusammensetzung einer Probe kann mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX, Energy Dispersive X-Ray) überprüft werden. Das hier verwendete EDX⁸ ist mit einem Rasterelektronenmikroskop⁹ (REM) kombiniert. Die Atome der Probe werden mit Elektronen angeregt und emittieren daraufhin Röntgenstrahlung mit elementspezifischer Energie. Dies ermöglicht eine Identifizierung und Quantifizierung der in der Probe enthaltenen Elemente.

⁵Nähere Informationen zu dem Gerät und dem Einbau der Probe sind im Anhang D zu finden.

⁶Dektak3, Fa. Veeco Instruments GmbH.

⁷25 s in 0,5 % H_3PO_4 -Lösung.

⁸Röntec-Edwin System.

⁹LEO 440.

4.6 Probenkontaktierung

Zur Kontaktierung der Proben wurden bevorzugt Goldflächen auf ihren Oberflächen gesputtert, um den Kontaktwiderstand zu minimieren. Andernfalls wurde direkt auf der Probenoberfläche kontaktiert (siehe Abb. 4.16).

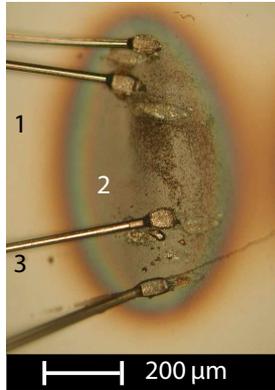
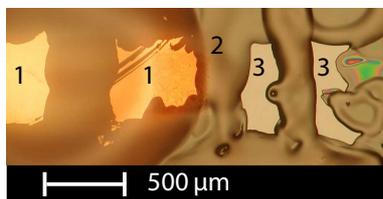


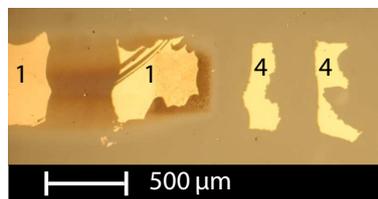
Abbildung 4.16: Lichtmikroskopische Aufnahme einer direkten Kontaktierung der Probenoberfläche (Probe SL22).

- 1: SrTiO₃-Substrat.
- 2: YBa₂Cu₃O_{7-δ}-Struktur.
- 3: Aluminiumdraht.

Die Kontaktflächen auf der Probenoberfläche wurden durch einen photolithographischen Lift-off-Prozess (siehe Abb. 2.5) hergestellt. Zuerst wurde eine Photolackschicht¹⁰ mit der negativen Kontaktgeometrie manuell aufgetragen (Abb. 4.17-a). Dies war vorteilhaft, da dadurch die Kontakte entsprechend der Strukturengeometrie ohne großen Aufwand variabel gestaltet werden konnten. Nach etwa einer halben Stunde Trockenzeit bei Raumtemperatur wurde Gold in einer Dicke von etwa 250 nm auf die Probe zerstäubt¹¹. Letztlich wurden die durch Photolack maskierten Stellen mit Aceton entfernt.



(a)



(b)

Abbildung 4.17: Lichtmikroskopische Aufnahmen während der Herstellung der Goldkontaktflächen (Probe SL58). (a) Selektiv mit Photolack bedeckte Probenoberfläche. (b) Nach dem Goldsputtern resultierende Kontaktflächen.

- 1: vorher erzeugte Goldkontaktflächen. 2: Photolackbedeckung. 3: Probenoberfläche ohne Photolack.
- 4: resultierende Goldkontaktflächen.

Bei den LaAlO₃ / SrTiO₃-Heterostrukturen war eine Kontaktierung in der Probentiefe erforderlich, da hier nicht die Oberfläche sondern das an der Grenzfläche entstandene Elektronengas von Interesse ist. Auch bei einigen SrNb_xTi_{1-x}O- und SrTiO₃-Schichten wurde in

¹⁰AZ 1512 HS oder AZ 111 XFS, Fa. MicroChemicals GmbH.

¹¹Sputter Coater, Fa. Agar Scientific, Ltd.

der Proben tiefe kontaktiert. In solchen Fällen wurde die Probe nach dem Aufbringen des Photolacks mit Hilfe von Argonionen geätzt. Die typische Ätzrate betrug etwa 15 nm/min. Anzumerken ist dabei, dass SrTiO_3 in der Ätzregion leitfähig werden kann [28, 30]. Anschließend finden analog wie oben beschrieben das Goldspütern und das Ablösen des Lacks statt (Abb. 4.17-b).

Nach Aufbringen der Goldkontaktflächen wurde die Probe mit selbstklebenden Aluminiumband auf einem Kontaktboard fixiert. Das Board ist für die Aufnahme einer $5 \times 5 \text{ mm}^2$ Probe konzipiert. Die Kontakte der Probe und des Boards wurden über Aluminiumdrähte (Durchmesser 25 μm) mit einem Wire-Bonder¹² per Ultraschall verbunden (Abb. 4.18). In wenigen Fällen wurden Golddrähte (Durchmesser 60 μm) mit Silberleitkleber manuell an die entsprechenden Kontaktflächen befestigt, um einen eventuellen Einfluss des Ultraschallbonders auszuschließen (Abb. 4.19). Das Board wurde schließlich in einen am Lehrstuhl entwickelten Probenstab (Abbildung 4.20) eingebaut.

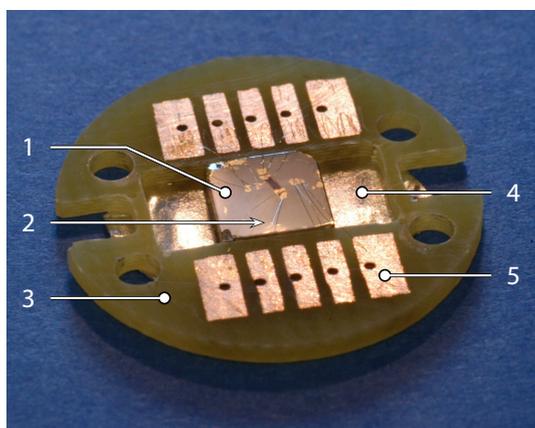


Abbildung 4.18: Photographie einer kontaktierten Probe. Die etwa $5 \times 5 \text{ mm}^2$ Probe (1) ist in einem Kontaktboard (3) bestehend aus zehn Kupferkontaktflächen (5) mit selbstklebenden Aluminiumband (4) befestigt und mit Aluminiumdrähten (2) kontaktiert.

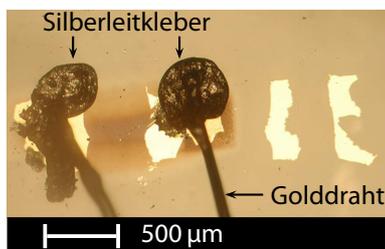


Abbildung 4.19: Lichtmikroskopische Aufnahme der manuell kontaktierten Probe SL58 (vgl. Abb. 4.17).

4.7 Transportmessungen

Die elektrischen Transporteigenschaften der Proben wurden in $R(T)$ -, $V(I)$ - und $dI/dV(V)$ -Messungen¹³ bestimmt. Im Allgemeinen wurde stromgesteuert in einer Vierpunktanordnung gemessen. Die in dieser Arbeit verwendeten Messkonfigurationen für Filme (FKonf)

¹²1204W Wire-Bonder, Fa. Marpet Enterprises, Inc. Al-Si 1% -Bondsdraht, $\text{Ø}25 \mu\text{m}$, Fa. Heraeus GmbH.

¹³ R : Widerstand, V : Spannung, I : Strom und dI/dV : differentielle Leitfähigkeit.

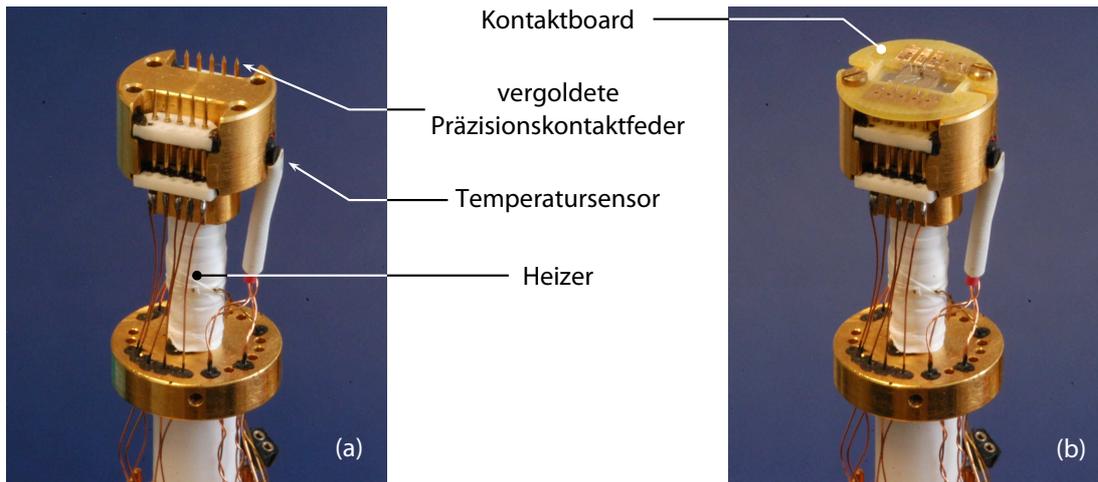


Abbildung 4.20: Photographie des Sensorkopfs des Probenstabs. (a) Ohne und (b) mit eingebauter Probe.

und Strukturen (SKonf) sind in [Abbildung 4.21](#) beziehungsweise in [Abbildung 4.22](#) dargestellt.

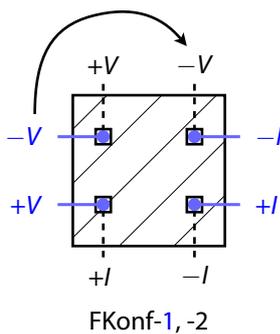


Abbildung 4.21: Schematische Darstellung der verwendeten Kontaktanordnung zur Transportmessung von unstrukturierten Filmen und Substraten. Es existieren vier Varianten (FKonf-1, FKonf-2, ...) die durch das Permutieren der Strom- / Spannungsanschlüsse (I/V) im Uhrzeigersinn entstehen. Abgebildet sind die Konfigurationen FKonf-1 (durchgezogene Linie) und FKonf-2 (gestrichelte Linie). Befinden sich die Kontakte jeweils in den Ecken der Probe, so erhält man die Van-der-Pauw Messkonfiguration.

Der Messaufbau ist in [Abbildung 4.23](#) schematisch dargestellt. Die auf dem Probenstab eingebaute und kontaktierte Probe (siehe [Abb. 4.20](#)) befindet sich in einem mit flüssigem Helium gefüllten Kryostaten. Dadurch konnte abhängig von der Eintauchtiefe des Stabs zwischen Raumtemperatur und etwa 4 K gemessen werden. Für Messungen bei konstanter Abkühl- oder Aufwärmrate wurde die Eintauchtiefe des Stabs Computer-gesteuert. Für Messungen bei konstanter Temperatur wurde zuerst über die Eintauchtiefe grob geregelt und anschließend mit einem Heizer, der von einem PID-Regler angesteuert wurde, feinjustiert. Die Temperatur wurde mit einer nahe der Probe montierten Silizium-Diode über einen LakeShore 340 Temperatur Controller gemessen. Bei eingeregelter Temperatur wurde nun ein Strom I auf eine ausgewählte Struktur der Probe gebracht und der resultierende Spannungsabfall V gemessen. Die Steuerung der Messungen und die Aufnahme der Messergebnisse erfolgten ebenfalls rechnergesteuert.

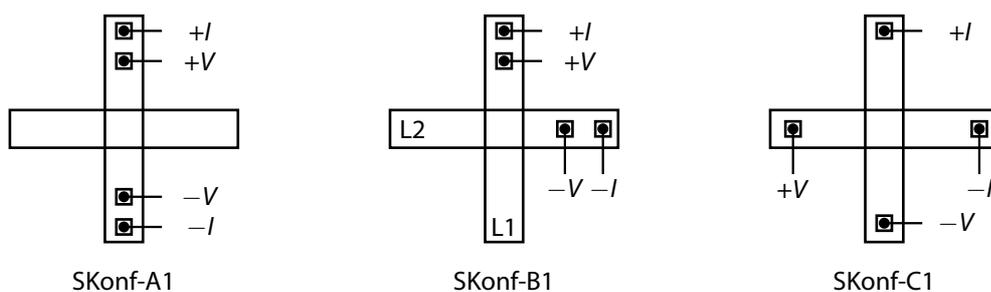


Abbildung 4.22: Schematische Darstellung der drei verwendeten Kontaktanordnungen zur Transportmessung von Mikro- und Heterostrukturen am Beispiel gekreuzter Linien (L1 und L2). Durch Permutieren der Strom- / Spannungsanschlüsse (I/V) im Uhrzeigersinn entstehen zwei Varianten der SKonf-A Konfiguration und je vier Varianten der SKonf-B und SKonf-C Messkonfigurationen.

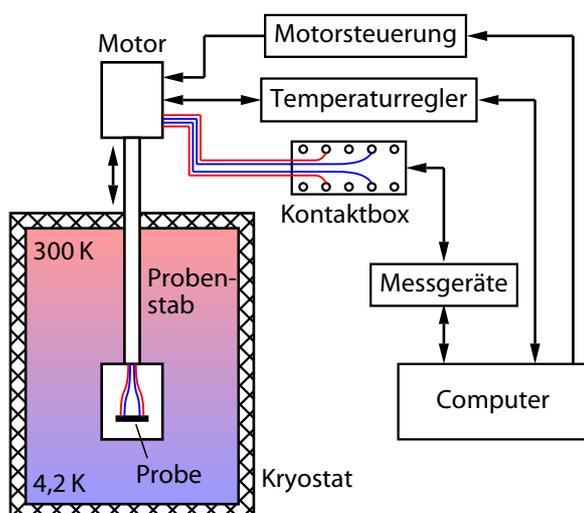


Abbildung 4.23: Schema des Messaufbaus für die Bestimmung der Transporteigenschaften einer Probe. Der Übersichtlichkeit halber sind die Silizium-Diode und der Heizer nicht gezeichnet.

Der temperaturabhängige elektrische Widerstand $R(T)$ der Probe wurde beim Abkühlen und beim Aufwärmen an n diskreten Temperaturwerten gemessen. Als Stromquelle diente ein Keithley 2400 Source Meter. Der Messstrom betrug typischerweise $10 \mu\text{A}$. Der Spannungsabfall wurde entweder mit einem Keithley 2000 Multimeter oder, falls die Probe hochohmig war, mit einem Keithley 6517A Electrometer bestimmt¹⁴. Um eventuell auftretende Thermospaltungseffekte und Offsets zu minimieren, wurde bei jeder Temperatur die Polarität des Messstroms sechsmal umgedreht und der Mittelwert dieser Messungen verwendet. Der elektrische Widerstand wurde nun nach dem Ohmschen Gesetz berechnet. Bei Supraleitern wurde die maximale Temperatur, für die $R = 0 \Omega$ gilt, als kritische Temperatur T_c definiert.

Die Spannung-Strom-Kennlinien $V(I)$ wurden für die Bestimmung der Durchbruchspannung einer Diode verwendet. Diese Kennlinien wurden mit den Geräten der $R(T)$ -Messung

¹⁴Mit dem Keithley 6517A Electrometer können Widerstände bis etwa $10^{16} \Omega$ gemessen werden. Dagegen kann das Keithley 2000 Multimeter nur Widerstände bis etwa $10^8 \Omega$ messen.

aufgenommen. Die Messung wurden in einem Zyklus durchgeführt, wobei der Gleichstrom zuerst schrittweise von 0 auf einen maximalen Wert und zurück gefahren wurde. Der Messzyklus wurde mit dem gleichen Vorgehen im negativen Strombereich abgeschlossen. Durch einen solchen Zyklus wurden eventuell auftretende Hysteresen erkannt. Die Anzahl der Messpunkte, das Zeitintervall bei konstanter Stromstärke und der maximale Stromwert wurden im dazugehörigen LabView-Programm definiert.

In Heterostrukturen können Quanteneffekte wie das Tunneln von Elektronen auftreten. In solchen Fällen ist die differentielle Leitfähigkeit dI/dV von Interesse, da der qualitative Verlauf von $dI/dV(V)$ -Kennlinien mit der Zustandsdichte zusammenhängt [174]. Die differentielle Leitfähigkeit kann durch Ableiten der Strom-Spannung-Kennlinie berechnet werden. Das in der $I(V)$ -Kennlinie vorhandene Rauschen wird jedoch beim Ableiten verstärkt, so dass die resultierende $dI/dV(V)$ -Kennlinie eine ungenügende Qualität aufweist.

Dieses Problem wurde mit einer geeigneten Stromquelle¹⁵ und dem dazu gehörigen Spannungsmessgerät¹⁶ umgangen. Als Stromquelle diente ein treppenförmiger Gleichstrom (gestrichelte Linie in Abb. 4.24), dem eine konstante alternierende Amplitude dI (durchgezogene Linie in Abb. 4.24) überlagert wurde. Für jeden Stromschritt I_n wurde die Spannung V_n mit dem Nanovoltmeter gemessen. Die Zeitdauer zwischen zwei sukzessiven Stromschritten betrug dt . Der differentielle Leitwert $(dI/dV)_n$ für die Spannung V_n berechnet sich wie folgt (vergleiche mit Abb. 4.24):

$$(dI/dV)_n = \frac{dI}{dV_n}, \quad (4.1)$$

$$\text{mit } dV_n = (-1)^{n-1} \cdot \frac{(V_{n-1} - V_n) + (V_{n+1} - V_n)}{4}. \quad (4.2)$$

Mit dieser Messmethode konnten auch $V(I)$ -Kennlinien bestimmt werden.

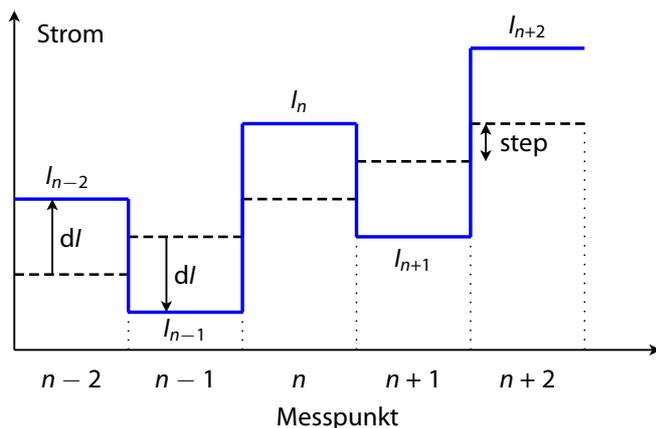


Abbildung 4.24: Stromverlauf (durchgezogene Linie) während einer $dI/dV(V)$ -Kennlinien-Messung. Eine konstante alternierende Amplitude dI wurde einem treppenförmigen Gleichstrom (gestrichelte Linie) überlagert (nach [175, 176]).

¹⁵ 6221 DC and AC Current Source, Fa. Keithley Instruments, Inc.

¹⁶ 2182A Nanovoltmeter, Fa. Keithley Instruments, Inc.

Kapitel 5

Inkjet-Schreibverfahren

«Zwei Dinge sind zu unserer Arbeit nötig: Unermüdliche Ausdauer und die Bereitschaft, etwas, in das man viel Zeit und Arbeit gesteckt hat, wieder wegzuwerfen.»

Albert Einstein

Wie in Abschnitt 2.3 erwähnt ist die metallorganische Aerosolabscheidung (MAD) ein interessantes Verfahren zur Herstellung epitaktischer Schichten aus der flüssigen Phase. Das Inkjet-Schreibverfahren wiederum ermöglicht eine Strukturierung ohne Maske, ohne Lackbeschichtung und ohne Kontakt zur Substratoberfläche. Kann man die MAD zu einem *in situ*-Inkjet-Schreibverfahren entwickeln und somit epitaktische, oxidische Strukturen schreiben? In diesem Kapitel wird nun dieser Fragestellung nachgegangen¹.

Mit dem in dieser Arbeit entwickelten *in situ*-Schreibverfahren wurde versucht, das folgende Prinzip umzusetzen (vgl. dazu Abbildung 5.1). Aus Präkursoren der Schichtwerkstoffe wird eine Lösung (die Tinte) hergestellt und in einen Mikrodosierkopf gefüllt. Mit Hilfe des piezoelektrischen *dod*-Inkjetprinzips werden Tropfen erzeugt und in Richtung eines beheizten Substrats geschossen. Kurz bevor die Tropfen auf das Substrat treffen, verdampfen diese und formen durch Pyrolyse die gewünschten Oxide. Beliebige Strukturen können nun durch eine gezielte Bewegung des Heizerblocks geschrieben werden. Bei sukzessiver Verwendung von Lösungen aus unterschiedlichen Materialien können sogar Heterostrukturen und komplexere Bauelemente hergestellt werden. Um eine Abscheidung unter einer kontrollierten, geschützten Atmosphäre zu gewährleisten, findet der gesamte Prozess in einer Vakuumkammer statt.

In den nachfolgenden Abschnitten 5.1 und 5.2 werden die eingesetzte Lösung und die verwendeten Mikrodosierköpfe vorgestellt. Der Aufbau der gesamten Anlage ist Gegenstand des Abschnitts 5.3. Die Entwicklung des Befüllsystems stellte dabei eine besondere Herausforderung dar. Der nachfolgende Abschnitt befasst sich mit Funktionstests an den Mikrodosierköpfen. In den restlichen Abschnitten werden die Probenherstellung beschrieben und die Ergebnisse präsentiert und diskutiert.

¹Dieses Projekt habe ich mit Hilfe von R. MACHUNZE und Dipl. Ing. A. HERRNBERGER durchgeführt.

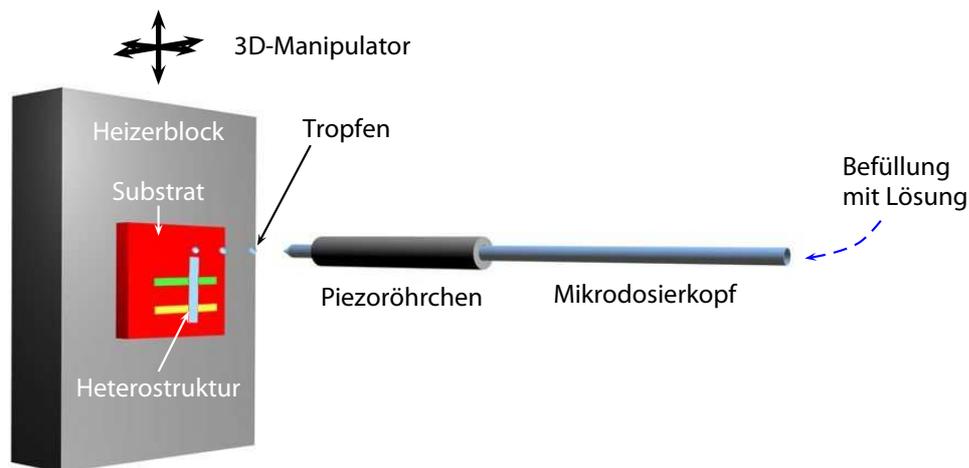


Abbildung 5.1: Prinzip des entwickelten *in situ* Inkjet-Schreibverfahrens zur Herstellung oxidischer Heterostrukturen.

5.1 Metallorganische Lösung

Die Wahl der Präkursoren hat einen starken Einfluss auf die Filmmorphologie und die Filmeigenschaften [70, 71]. V. MOSHNYAGA *et al.* stellten beispielsweise für das MAD-Verfahren fest, dass Nitrat-Präkursoren im Vergleich zu β -Diketonat-Verbindungen (kurz: acac) eine höhere Depositionstemperatur erfordern und rauere Filme liefern [177]. Da epitaktische Schichten aus $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ bereits erfolgreich mit dem MAD-Verfahren hergestellt wurden [77], wurde $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ als Testmaterial ausgewählt und die verwendeten Chemikalien und Konzentrationen der Lösung aus [72, 156] entsprechend übernommen. Unsere Lösung setzte sich somit aus $\text{La}(\text{acac})_3$, $\text{Ca}(\text{acac})_2$ und $\text{Mn}(\text{acac})_2$ Pulvern² im Molverhältnis 2:1:3 und N,N-Dimethylformamid³ (kurz: DMF) zusammen. Die molare Konzentration des $\text{Mn}(\text{acac})_2$ in der Lösung betrug 0,1 mol/l.

Bei der Verwendung von DMF ist zu beachten, dass seine thermische Zersetzung oberhalb 350 °C zur Bildung ungesunder nitroser Gase wie Dimethylamin und Ameisensäure führt. DMF ist polar, aprotisch, siedet bei 153 °C und entflammt bei 57 °C. Darüber hinaus kann DMF viele Kunststoffe lösen [178, 179].

5.2 Mikrodosierköpfe

Zur Tropfenbildung wurden sowohl selbstgefertigte als auch kommerziell erhältliche Mikrodosierköpfe eingesetzt. In beiden Fällen wurden Materialien ausgesucht, die vakuumtauglich und chemisch beständig insbesondere gegenüber DMF sind. Der Durchmesser der

²Fa. Alfa Aesar GmbH & Co KG.

³N,N-Dimethylformamid 99 %, Fa. Alfa Aesar GmbH & Co KG.

Austrittsöffnung der Düsen lag im Bereich 20–120 μm und ermöglichte damit die Herstellung mikrometergroßer Tropfen.

Selbstgefertigte Mikrodosierköpfe (Pz-Mikrodosierköpfe)

Die eigene Herstellung der Mikrodosierköpfe orientierte sich größtenteils an der Arbeit von M. KALKUM [180]. Abweichend davon wurde bei uns der Tintenkanal meistens ohne Verjüngung im Bereich des Piezokeramikröhrchens gefertigt, da die Mikrodosierköpfe so verlässlicher funktionierten. Die Mikrodosierköpfe wurden mit Pz1, Pz2, ... bezeichnet.

In einem ersten Schritt wurde eine Borosilikat-Glaskapillare⁴ bis zum gewünschten Öffnungsdurchmesser der Düse verjüngt. Dazu wurde die Kapillare innerhalb einer Heizwendel montiert, die durch Anlegen eines elektrischen Stroms zum Glühen gebracht wurde und so die Kapillare heizte (siehe Abb. 5.2). Der Schmelzprozess wurde durch die Wicklungen der Heizwendel hindurch mit Hilfe eines Lichtmikroskops überwacht und das entstehende Bild über eine Kamera auf einem Monitor dargestellt. Der bekannte Außendurchmesser der Kapillare wurde nun als Referenzlänge verwendet, um den gewünschten Durchmesser der Verjüngung auf dem Monitor zu markieren. Sobald die Innenwand der Kapillare diese Markierung erreichte, wurde der Strom abgeschaltet. Für Heizwendeln aus 0,5 mm starkem Heizdraht⁵, die etwa 3 mm hoch und 2 mm im Durchmesser waren, wurden Stromstärken bis maximal 8 A angelegt. Damit wurden Verjüngungen zwischen etwa 5 μm und 130 μm erreicht.

In einem zweiten Schritt wurde die resultierende Verjüngung (siehe Abb. 5.3-a) zunächst mit einem Diamantschneider im Bereich ihres kleinsten Durchmessers durchgetrennt (siehe Abb. 5.3-b). Die Trennfläche wurde dann per Hand auf Schleifscheiben⁶ mit 5 μm und 3 μm Korngröße poliert. Nach dem Poliervorgang (siehe Abb. 5.3-c) wurde die Glaskapillare auf eine Länge von etwa 5 cm gekürzt und anschließend mit Aceton und Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt.

Im dritten und letzten Schritt wurde ein Piezokeramikröhrchen⁷ auf die Kapillare so verklebt⁸, dass ein definierter Abstand zwischen der Austrittsöffnung der Düse und dem Anfang des Röhrchens vorhanden war. Nach dem Aushärten des Klebers wurde das Piezoröhrchen kontaktiert. Ein betriebsbereiter Mikrodosierkopf wird in Abbildung 5.4 gezeigt.

⁴ Außendurchmesser: 1 mm, Wanddicke: 41 μm , Länge: 150 mm, Fa. Hilgenberg GmbH.

⁵ Heizleitermaterial Typ INc I15, Fa. Thermocoax GmbH.

⁶ Schleifpapier für MiniMet, Fa. Buehler GmbH.

⁷ PIC151, Außendurchmesser: 2,2 mm, Innendurchmesser: 1,05 mm, Länge: 15 mm, Fa. PI Ceramic GmbH.

⁸ Structalit 5810 A&B, ausgasungsarm und blasenfrei härtender Zwei-Komponenten-Kleber, Fa. Panacol-Elosol GmbH.



Abbildung 5.2: Photographien des Aufbaus zur Verjüngung einer Glaskapillare mit 1 mm Außendurchmesser.

1: Glaskapillare. 2: Heizwendel. 3: stromführende Kupferklötze. 4: Halterung. 5: Lichtmikroskop.

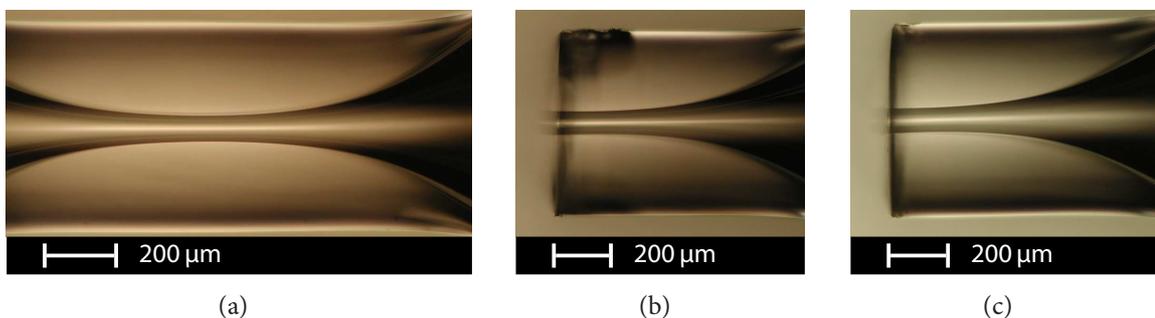


Abbildung 5.3: Lichtmikroskopische Aufnahmen des Mikrodosierkopfs Pz61. (a) Verjüngung der Glaskapillare nach dem Schmelzprozess. (b) Düse nach dem Durchtrennen der Kapillare. (c) Düse nach dem Poliervorgang.

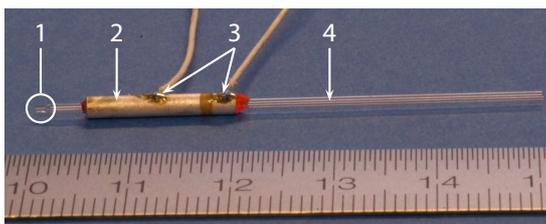


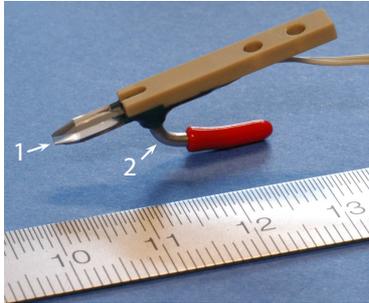
Abbildung 5.4: Photographie des betriebsbereiten Mikrodosierkopfs Pz61.

1: Düse.
2: Piezokeramikröhrchen.
3: gelötete Kontakte.
4: Glaskapillare.

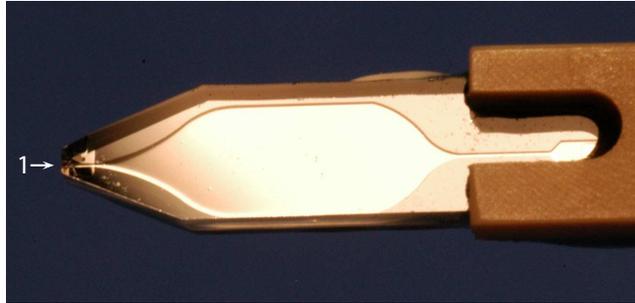
Kommerziell erhältliche Mikrodosierköpfe (Ge-Mikrodosierköpfe)

Kommerziell erhältliche Mikrodosierköpfe der Firma GeSiM mbH mit etwa 60 µm Austrittsöffnung wurden parallel zu den selbstgefertigten Mikrodosierköpfen getestet. Abbildung 5.5 zeigt einen solchen Mikrodosierkopf. Eine mikrostrukturierte Siliziumschicht, auf welche der Piezokeramik-Aktor geklebt ist, ist anodisch mit einem Glasstück verbunden. Der Mikrodosierkopf wird über einen Edelstahlanschluss mit der Lösung befüllt. Das Do-

siervolumen variiert laut Herstellerangaben bei 1000 Tropfen um maximal 1 % [181]. Weitere technische Daten des Mikrodosierkopfs sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die Tropfengröße kann durch Variieren der angelegten Spannung und Pulsdauer in einem begrenzten Bereich verändert werden.



(a) Gesamtansicht



(b) Aufsicht

Abbildung 5.5: Photographien des piezoelektrischen Mikrodosierkopfs der Firma GeSiM mbH. Der Durchmesser der Austrittsöffnung beträgt etwa $60 \mu\text{m}$.

1: Austrittsöffnung. 2: Edelstahlanschluss.

Tabelle 5.1: Technische Daten eines GeSiM-Mikrodosierkopfs.

Spannung	50–70	V	Dosiervolumen / Tropfen	0.6–1.1	nl
Pulsdauer	100	μs	Tropfengeschwindigkeit	1–5	m / s
Pulsfrequenz	16–1000	Hz	max. Volumenfluss	70	$\mu\text{l} / \text{min}$

5.3 Aufbau der Anlage

Abbildung 5.6 zeigt die schematische Darstellung der aufgebauten Vakuumanlage. Bei der nachfolgenden Beschreibung wird auf die Nummern in der Abbildung Bezug genommen.

Die Kammer wurde aus 8 mm dickem Edelstahl aufgebaut. Zwei Schnellschlussüren mit Fenstern gewährleisten einerseits einen einfachen Ein- und Ausbau der Mikrodosierköpfe und Substrate und ermöglichen andererseits eine visuelle Kontrolle während des Experiments. Mit einer Drehschieberpumpe⁹ (13) wird die Kammer auf etwa 10^{-2} mbar evakuiert. Lösungsreste werden vor dem Pumpeneintritt durch eine Stickstoff-Kühlfalle¹⁰ (11) abgefangen. Durch den Einbau von Gaseinlässen (12) und Regelventilen kann ein definierter Sauerstoff- oder Stickstoff-Partialdruck eingestellt werden.

⁹Modell DUO 20 M, Fa. Pfeiffer Vacuum GmbH.

¹⁰KLF 040, Fa. Pfeiffer Vacuum GmbH.

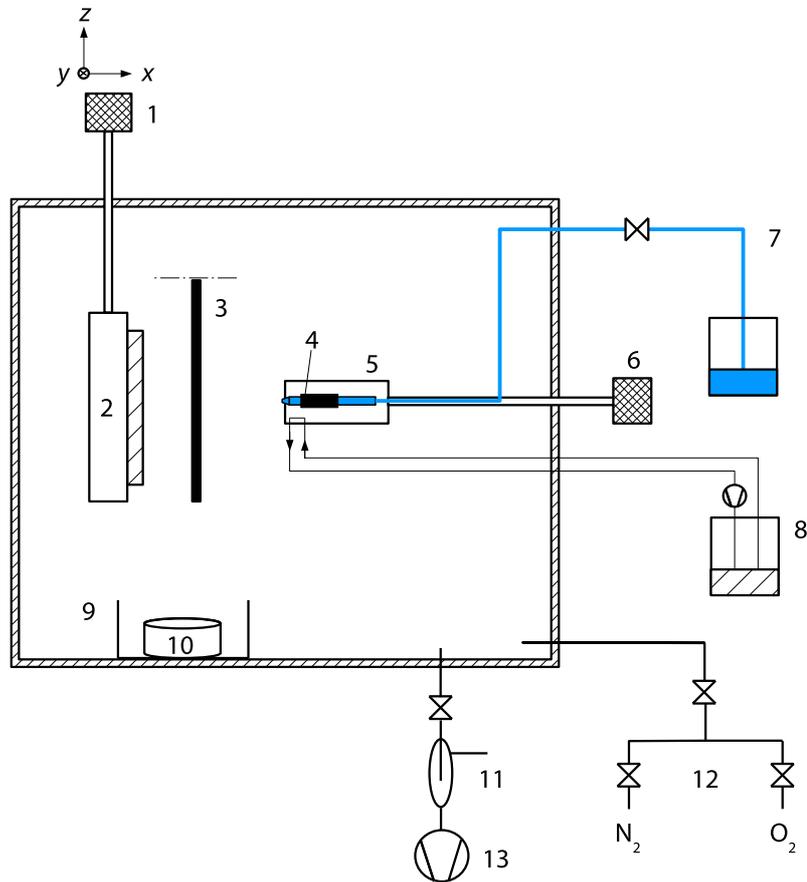


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung der aufgebauten Vakuumanlage.

1: XYZ-Manipulator. 2: Heizerblock (inkl. Abstandhalter) mit aufgeklebtem Substrat. 3: Shutter. 4: Mikrodosierkopf. 5: Kupferhalterung. 6: Lineardurchführung des Mikrodosierkopfs. 7: Befüllsystem. 8: Wasserkreislauf zum Abkühlen des Mikrodosierkopfs. 9: Kristallisierschale. 10: LED-Stroboskop. 11: Kühlfalle. 12: Gaseinlässe. 13: Vakuumpumpe.

Der Übersichtlichkeit halber ist die elektronische Ansteuerung des Heizerblocks, des Stroboskops und des Mikrodosierkopfs nicht eingezeichnet.

Das Substrat ist auf einem etwa 10 mm dicken Stahlabstandhalter geklebt, der wiederum auf einem Heizer (2) befestigt ist. Der Heizer wird von einer externen Stromquelle¹¹ gespeist. Das Heizen und Abkühlen der Probe kann entweder manuell oder per Computer gesteuert werden. Ein außerhalb der Kammer platziertes Pyrometer¹² misst die Temperatur des Heizerblocks. Der Heizerblock ist durch eine 12 mm dicke Stahlwelle mit einem XYZ-Manipulator¹³ (1) verbunden. Somit kann das Substrat über 12,5 mm in X- und Y-Richtung und 50 mm in Z-Richtung auf 10 μm beziehungsweise 50 μm genau bewegt werden. In speziellen Fällen, zum Beispiel während des Befüllens oder Testens des Mikrodosierkopfs, kann zwischen Substrat und diesem ein Shutter (3) geklappt werden, um das Substrat vor der ankommenden Lösung zu schützen.

Der Mikrodosierkopf (4) ist horizontal gegenüber dem Substrat in einer Kupferhalterung (5) montiert (siehe Abb. 5.7). Diese Halterung ist wiederum auf einer Lineardurchführung (6) befestigt, womit der Abstand zwischen der Austrittsöffnung der Düse und dem Substrat über 50 mm variiert werden kann. Die Stirnseite der Halterung wird weiterhin während des Versuchs mit einem Wasserkreislauf (8) gekühlt, da durch die Nähe zum heißen Substrat die Lösung eintrocknen und somit die Düse verstopfen könnte. Der Mikrodosierkopf ist über PTFE-Schläuche und Stahlrohre mit dem Befüllsystem (7) verbunden. Eine unterhalb des Mikrodosierkopfs positionierte Kristallisierschale (9) wird als Auffangbehälter verwendet. Neben der Kristallisierschale befand sich ein LED-Stroboskop (10), um die aus dem Mikrodosierkopf tretenden Tropfen optisch besser abzubilden. Das Piezoelement des Mikrodosierkopfs wird von einer Elektronik außerhalb der Kammer angesteuert (siehe Anh. B). Dazu wird ein positiver Rechteckspannungsimpuls mit Amplitude U , Dauer t und Frequenz f angelegt. Die Steuerung des Stroboskops ist mit der des Mikrodosierkopfs getriggert.

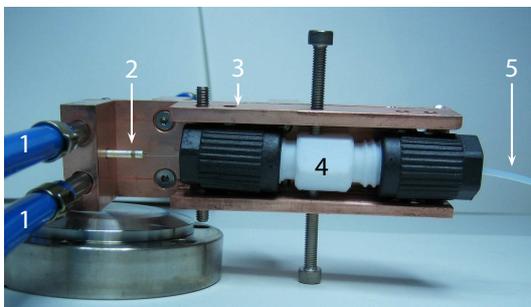


Abbildung 5.7: Photographie eines in der Kupferhalterung montierten Pz-Mikrodosierkopfs.

- 1: Kühlwasserschläuche (Außendurchmesser: 8 mm).
- 2: Pz-Mikrodosierkopf.
- 3: Kupferhalterung.
- 4: Quetschverbinder (Fa. Bohlender GmbH).
- 5: PTFE-Schlauch.

Um die Entzündungsgefahr der Lösung zu verringern, durfte sich während einer Abscheidung nur eine geringe Menge der Lösung in der Kammer befinden. Daher wurde der Vorratsbehälter außerhalb der Kammer platziert. Dies erleichterte außerdem die Handhabung und das Wechseln der Lösung, was für das Schreiben von Heterostrukturen relevant ist. Weiterhin bestanden folgende Anforderungen an das Befüllsystem:

¹¹Switch Power Supply SPS 9540M, ELV Electronics.

¹²Modell 273B, Fa. Kleiber Infrared.

¹³Modell PMK 12-50, Fa. VAb Vakuum-Anlagenbau GmbH.

- Vakuumentauglichkeit und chemische Beständigkeit.
- Möglichkeit, die Befüllgeschwindigkeit zu kontrollieren. Dies fördert eine luftblasenfreie Befüllung der Mikrodosierköpfe.
- Möglichkeit der Reinigung nach einer Abscheidung, um ein Zusetzen der Düse auf Grund eingetrockneter Lösung zu vermeiden.
- Minimierung der Länge der Zuleitungsschläuche. Dadurch entsteht ein auf Druckänderungen schneller reagierendes System, und Materialverluste werden verringert.

Unterschiedliche Befüllsysteme wurden im Laufe dieser Arbeit getestet. Eine akzeptable Lösung, die die meisten Anforderungen erfüllt, wird im Folgenden erläutert. Auf Grund der Eigenschaften des DMF (siehe Abschn. 5.1) besteht das Befüllsystem ausschließlich aus Glas, Edelstahl und PTFE. PTFE wurde verwendet, da es – als einer der wenigen Kunststoffe – chemisch stabil gegenüber DMF, durchsichtig und kommerziell in den unterschiedlichsten Formen verfügbar ist. PTFE hat jedoch den Nachteil, dass es schlecht zu verkleben ist. Dies erschwert das Abdichten des Systems. Der Vorratsbehälter ist eine Glasflasche mit einem Flaschenaufsatz-Verteiler. Durch den einen Anschluss wird der Druck in der Flasche kontrolliert. Somit kann in der Flasche sowohl Vakuum, atmosphärischer Druck als auch Überdruck eingestellt werden. Vom anderen Anschluss führen PTFE-Schläuche und Stahlrohre zum Mikrodosierkopf. Die Flasche befindet sich in einer Stahlhalterung und kann über eine Stange oberhalb als auch unterhalb des Mikrodosierkopfs positioniert werden. Für die Befüllung des Mikrodosierkopfs wurde ein Druckunterschied zwischen dem Vorratsbehälter und der Kammer eingestellt. Zum Spülen der Leitungen und des Mikrodosierkopfs konnte das System an eine Wasserversorgung angeschlossen werden.

Eine Photographie der gesamten Anlage wird in Abbildung 5.8 gezeigt, wobei das Befüllsystem auf der rechten Seite der Abbildung zu sehen ist.

5.4 Voruntersuchungen an den Mikrodosierköpfen

Die Mikrodosierköpfe wurden mit Hilfe einer Spritze mit mikrofiltriertem¹⁴, bidestilliertem Wasser gefüllt und ihre prinzipielle Funktionsweise außerhalb der Kammer untersucht. Dazu wurden die Amplitude, Pulsdauer und Frequenz des Spannungsimpulses des Piezoelements variiert, bis sich Tropfen stabil bildeten. Mit diesen Ergebnissen wurden die Mikrodosierköpfe nun in die Kammer eingebaut und mit dem Befüllsystem verbunden. Dort wurden die Betriebsparameter des Piezoröhrchens weiter optimiert. Typische Betriebsparameter sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

¹⁴Rotilabo-Spritzenfilter, Porengröße: 0,2 µm, Fa. Carl Roth GmbH.

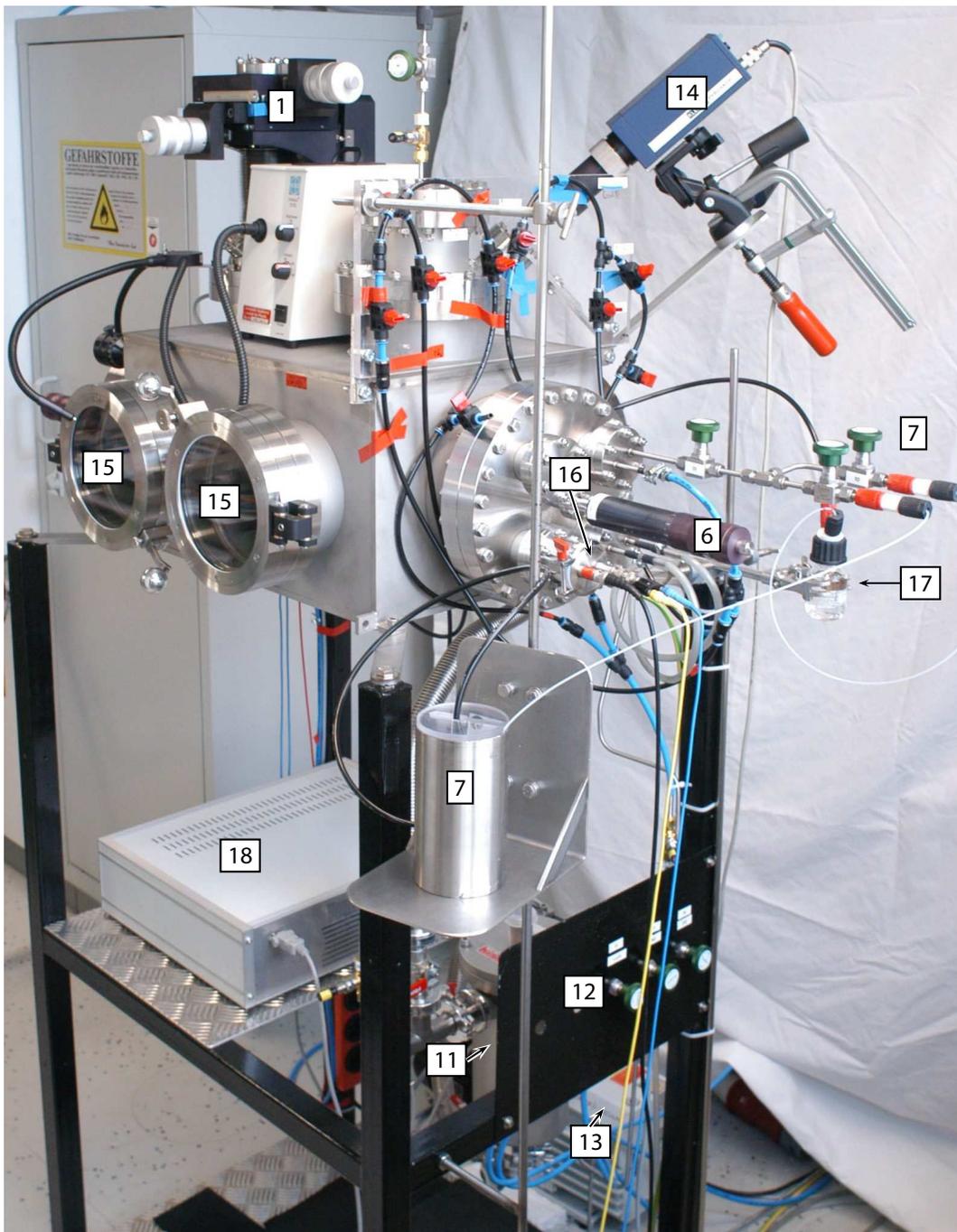


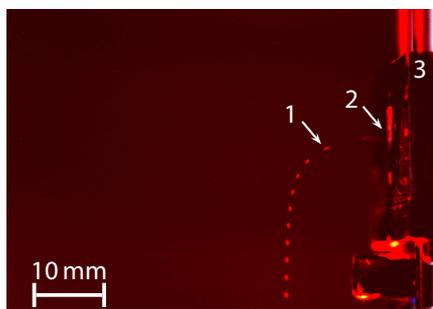
Abbildung 5.8: Photographie der aufgebauten Vakuumanlage. Beschreibung der Nummern analog Abbildung 5.6.

1: XYZ-Manipulator. 6: Lineardurchführung des Mikrodosierkopfs. 7: Befüllsystem. 11: Kühlfalle. 12: Gaseinlässe. 13: Vakuumpumpe. 14: Pyrometer. 15: Schnellschlußtür. 16: Stromdurchführung der Piezokontakte. 17: Wasserbehälter zum Spülen. 18: Stromquelle des Heizers.

Tabelle 5.2: Typische Betriebsparameter der beiden verwendeten Mikrodosierköpfe.

Anregungsparameter	Pz-Mikrodosierkopf		Ge-Mikrodosierkopf	
Spannung	60–140	V	40–80	V
Pulsdauer	40	μs	100	μs
Pulsfrequenz	30–80	Hz	80–100	Hz

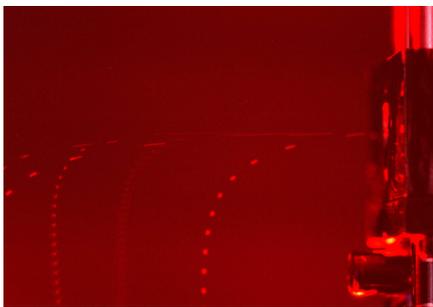
Wie die theoretischen Überlegungen vorhersagten, wurde während der Funktionstests festgestellt, dass mit höher angelegter Spannung die Reichweite der Tropfen zunahm. Außerdem entstanden mit zunehmender Spannung zusätzliche Strahlen (Abb. 5.9-a–c). Die verwendeten Parameter für U , t und f können auch so gewählt werden, dass kontinuierliche Strahlen statt Tropfen entstehen (siehe Abb. 5.9-d).



(a) $U = 70 \text{ V}$, $t = 40 \mu\text{s}$, $f = 80 \text{ Hz}$



(b) $U = 90 \text{ V}$, $t = 40 \mu\text{s}$, $f = 80 \text{ Hz}$



(c) $U = 150 \text{ V}$, $t = 40 \mu\text{s}$, $f = 80 \text{ Hz}$



(d) $U = 96 \text{ V}$, $t = 200 \mu\text{s}$, $f = 800 \text{ Hz}$

Abbildung 5.9: Photographien der Tropfenherstellung mit dem Mikrodosierkopf Pz61 bei Raumbedingungen und unterschiedlichen Steuerparametern. Die Photographien sind im stroboskopischen, roten Licht aufgenommen worden.

1: Tropfenstrahl. 2: Austrittsöffnung des Mikrodosierkopfs. 3: Stirnseite der Kupferhalterung.

Bei den Pz-Mikrodosierköpfen variierte der Abstand des Piezoröhrchens von der Austrittsöffnung der Düse zwischen 3 mm und 10 mm. Der Einfluss dieses Abstands auf die Tropfenbildung wurde untersucht. Bei Abständen größer als 9 mm funktionierte der Mikrodosierkopf nicht mehr. Es wird davon ausgegangen, dass die Druckwellen mit wachsender

Entfernung des Ursprungs der Druckquelle zur Austrittsöffnung der Düse gedämpft werden und nicht mehr genügend kinetische Energie für die Tropfenbildung zur Verfügung steht.

Zusätzlich wurde der Einfluss des Kammerdrucks auf die Tropfenbildung untersucht. Die Pz-Mikrodosierköpfe und die Ge-Mikrodosierköpfe konnten erfolgreich bis minimal etwa 250 mbar beziehungsweise 200 mbar betrieben werden. Unterhalb dieser Drücke konnten keine stabile Tropfen erzielt werden. Für die weiteren Versuche wurde mit Drücken oberhalb 200 mbar gearbeitet.

5.5 Probenherstellung

Vorbereitung

Vor jeder Beschichtung wurden das Befüllsystem und der Mikrodosierkopf in separaten Vorgängen zweimal mit filtriertem, bidestilliertem Wasser und mit filtriertem Ethanol gespült und anschließend mit Stickstoff getrocknet. Der Mikrodosierkopf wurde nun in seine Halterung montiert, mit dem Befüllsystem verbunden und in die Kammer so weit wie möglich vom Substrat entfernt eingebaut. Die Wasserkühlung der Kupferhalterung wurde eingeschaltet.

Das $10 \times 10 \text{ mm}^2$ große (001) SrTiO_3 -Substrat wurde zuerst 10 Minuten im Ultraschallbad mit Aceton gereinigt. Danach wurde die polierte Seite des Substrats auf einem mit Isopropanol getränktem Linsenpapier abgerieben, um mögliche Verunreinigungen zu entfernen. Abschließend wurde das Substrat 10 Minuten mit Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt und mit Stickstoff getrocknet. Das Substrat wurde nun mit Silberleitkleber¹⁵ auf dem gereinigten Heizer befestigt und 30 Minuten bei etwa 80 °C geheizt. Nach dem Abkühlen wurde das Substrat-Heizer-Ensemble durch eine Schnellschlusstür in die Kammer eingebaut und der Shutter zwischen Substrat und Mikrodosierkopf positioniert.

Die in Abschnitt 5.1 beschriebene Lösung wurde filtriert¹⁶ und in den Vorratsbehälter gegeben. Nachdem die Kühlfalle mit Stickstoff gefüllt war, begann das Evakuieren der Kammer.

Abscheidung

Zuerst wurde das Substrat in einer definierten Sauerstoffatmosphäre bis zur gewünschten Prozesstemperatur geheizt. Bei konstanter Temperatur wurde nun der Mikrodosierkopf befüllt und ein kurzer Funktionstest des piezoelektrischen Wandlers durchgeführt. Erst nachdem ein stabiler Tropfenstrahl erzielt wurde, wurde der Mikrodosierkopf bis zum klappbaren Shutter geführt. Der Shutter wurde geöffnet und die Düse im definierten Abstand zum Substrat positioniert.

Das Substrat wurde nun manuell bewegt, um Linien zu schreiben. Bei einigen Proben

¹⁵G3303 A Leitsilber Kleber, Fa. Plano GmbH.

¹⁶Rotilabo-Spritzenfilter, Porengröße: 0,2 μm , Fa. Carl Roth GmbH.

wurden Linien bei unterschiedlicher Substrattemperatur und/oder Sauerstoffdruck hergestellt, um den Einfluss der beiden Parameter auf den Prozess zu untersuchen. Die Parameter des Piezoelements wurden eventuell während des Experiments angepasst, um die Stabilität der Tropfen zu erhöhen.

Nach dem Schreiben wurde die Anregung des Piezoelements ausgeschaltet, der Mikrodosierkopf vom Substrat entfernt und der Shutter geschlossen. Die Probe wurde abgekühlt, das Befüllsystem und der Mikrodosierkopf wurden entleert und mit Wasser gespült.

Eine Übersicht der erfolgreich hergestellten Proben und deren Herstellungsparameter sind in Anhang A.1 zu finden. Die Proben sind mit IJ07, IJ08, ... bezeichnet.

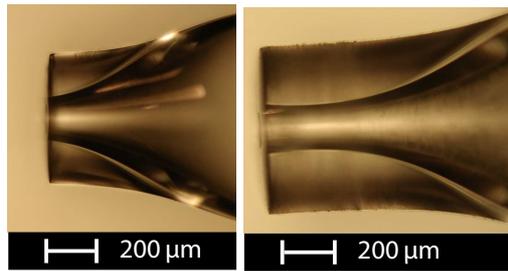
5.6 Ergebnisse und Diskussion

Mikrodosierköpfe

Die selbstgefertigten Pz-Mikrodosierköpfe konnten jeweils in mehreren Depositionsvorgängen verwendet werden. Durch die eigene Fertigung konnte der Durchmesser der Düsenaustrittsöffnung definiert mit einer Standardabweichung von etwa 20 % festgelegt werden. Die Düsengeometrie variierte stark, was in Abbildung 5.10 verdeutlicht wird. In Zukunft könnte die Reproduzierbarkeit des Austrittsdurchmessers erhöht werden, indem die Kapillaren um einen ätzbaren Draht mit definiertem Durchmesser herum verjüngt würden.

Die Handhabung der Pz-Mikrodosierköpfe bereitete hauptsächlich zwei Schwierigkeiten. Zum einen waren sie leicht zerbrechlich und neigten dazu, leicht zu verstopfen (siehe Abb. 5.11). Fremdpartikel wie Glasstücke und Fasern sind auf das Montieren des PTFE-Schlauchs auf die Kapillare beziehungsweise auf die Verwendung von Präzisionswischtüchern zurückzuführen. In einigen Fällen konnten die zugesetzten Pz-Mikrodosierköpfe wieder gereinigt werden. Dies erfolgte in einem Aceton-Ultraschallbad, durch das Saugen mit einer Edelstahlnadel oder durch das Zerkleinern der Verunreinigungen mit einem dünnen Draht. Zum anderen blieb manchmal eine Restmenge der Lösung an der Austrittsöffnung der Düse hängen. Dies erschwerte eine stabile und saubere Tropfenbildung.

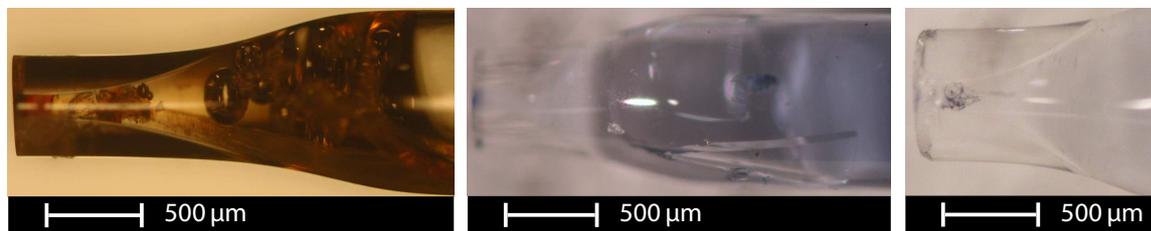
Die Ge-Mikrodosierköpfe waren leichter einzubauen. Auf Grund ihrer kleinen Abmessungen waren die Ge-Mikrodosierköpfen jedoch schwieriger zu befüllen, verstopften leichter und ließen sich schwer reinigen. Alle drei eingesetzten Ge-Mikrodosierköpfe konnten nicht für eine Abscheidung verwendet werden, da sie zuvor brachen oder wiederholt verstopften (siehe Abb. 5.12), bis eine Reinigung nicht mehr möglich war. Die Ge-Mikrodosierköpfe wurden dementsprechend nicht weiter betrachtet. Wenn es gelänge, eine optimale Befüllung und Sauberkeit der Ge-Mikrodosierköpfe zu erreichen, wären diese jedoch eine interessante Alternative zu den Pz-Mikrodosierköpfen.



(a) Pz38

(b) Pz35

Abbildung 5.10: Lichtmikroskopische Aufnahmen zweier Mikrodosierköpfe. Bei ähnlichen Herstellungsparameter wurden (a) eine kurze und (b) eine längere Düse hergestellt. Der Austrittsdurchmesser beträgt etwa 110 µm beziehungsweise 100 µm.

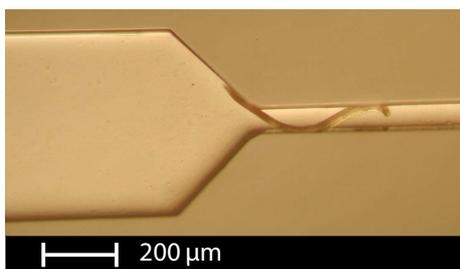


(a) Pz83: getrocknete Lösung

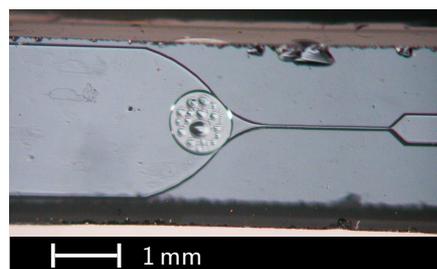
(b) Pz25: gebrochenes Glas

(c) Pz26: Faser

Abbildung 5.11: Lichtmikroskopische Aufnahmen von verstopften Pz-Mikrodosierköpfen.



(a) Faser



(b) Luftblase

Abbildung 5.12: Lichtmikroskopische Aufnahmen von verstopften Ge-Mikrodosierköpfen.

Abscheidungen

Bei den ersten Abscheidungsversuchen mit Tropfen zeigte sich, dass der Strahl kurz vor dem Auftreffen auf das Substrat abgelenkt wurde (siehe Abb. 5.13). Es ist davon auszugehen, dass in der Sauerstoffatmosphäre des Rezipienten auf Grund des heißen Substrats Konvektionsströmungen auftraten und diese die Trajektorie der Tropfen stark beeinflussten. Um diesem Phänomen entgegen zu wirken, wurde eine 3 mm bis 5 mm hohe Abschirmung aus Stahl und Glas um das Substrat herum eingebaut (siehe Abb. 5.14). Dadurch konnte die Ablenkung der Tropfen verringert jedoch nicht komplett vermieden werden.



Abbildung 5.13: Photographie, die die Ablenkung der ankommenden Tropfen vom heißen Substrat auf Grund von Konvektion zeigt.

1: beheiztes Substrat mit Kantenlänge etwa 10 mm.
2: Richtung des von der Düse kommenden Strahls.

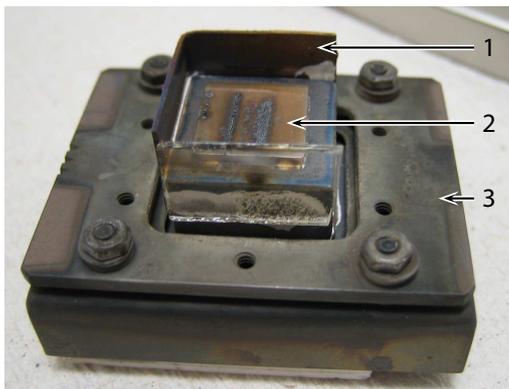
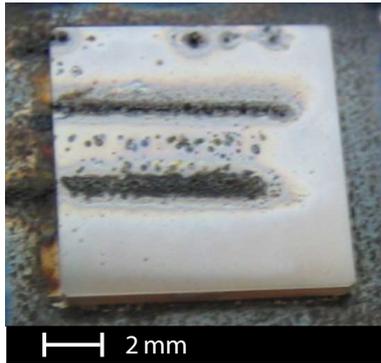


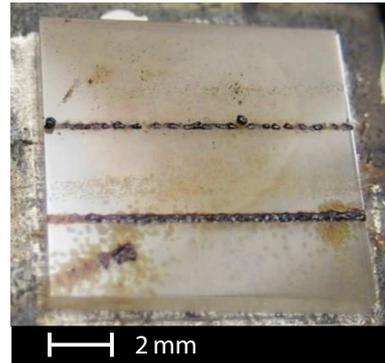
Abbildung 5.14: Photographie der Probe IJ19 ($2, 10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$) mit eingebautem Konvektionsschutz (1) auf dem Heizer (3).

Ein zusätzliches Problem während der Abscheidung war, dass die Tropfen bei Erreichen des Substrats noch nicht komplett verdampft waren und abprallten. Es wird vermutet, dass sich durch teilweises Verdampfen des Lösungsmittels eine Dampfhülle um den Tropfen bildet. Diese Dampfphase könnte einen direkten Kontakt der Präkursoren mit der Substratoberfläche verhindern und somit die Tropfen abprallen lassen. Bei Substrattemperaturen ab circa $600 \text{ }^\circ\text{C}$ entzündeten sich wiederholt die abgeprallten Tropfen. Die entstehenden Funken stellten eine Brandgefahr dar.

Auf Grund der Konvektion und des Abprallens der Tropfen konnte Material meistens nur punktiert oder gar nicht auf der Substratoberfläche abgeschieden werden. Stattdessen wurden Materialablagerungen auf der Kupferhalterung des Mikrodosierkopfs (siehe IJ23 im



(a) Probe IJ19



(b) Probe IJ22

Abbildung 5.15: Photographien der Proben IJ19 und IJ22, die mit einem Konvektionsschutz hergestellt wurden.

Anh. A.1) oder auf dem Konvektionsschutz beobachtet. Trotz dieser Schwierigkeiten wurden bei den Proben IJ13, IJ15 und IJ16 diskontinuierliche, linienförmige Ablagerungen (siehe Anh. A.1) und bei den Proben IJ19 und IJ22 etwa 200 μm bis 1 mm breite und bis zu 10 mm lange Linien geschrieben (siehe Abb. 5.15).

Bei der Probe IJ19 war ein größerer Teil des abgeschiedenen Materials dunkelfarbig, was für überheiztes Material spricht. Die Linien der Probe IJ22 sahen gelartig aus, glänzten und waren empfindlich gegenüber Berührung. Dies deutet darauf hin, dass das Lösungsmittel nicht vollständig verdampft war. Abbildung 5.16 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme der Probe IJ22. Die visuellen Beobachtungen an beiden Proben lassen darauf schließen, dass die optimale Abscheidungstemperatur und der optimale Abstand zwischen Düse und Substrat noch nicht getroffen wurden.

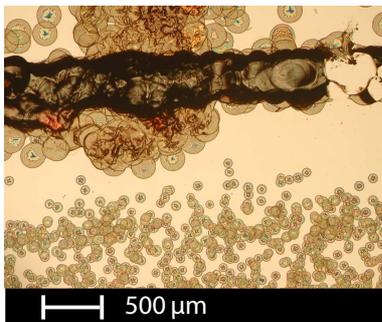


Abbildung 5.16: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Teils der Probe IJ22. Im oberen Teil der Abbildung ist eine durchgezogene Linie zu erkennen. Die lose Ansammlung von kugelförmigen Abscheidungen darunter stammen mit hoher Wahrscheinlichkeit von einem Satellitenstrahl.

Strukturelle Analysen wurden an den Proben IJ13, IJ15, IJ19 und IJ22 durchgeführt. Abbildung 5.17 zeigt ein Röntgendiffraktogramm der Probe IJ15. Eventuell vorhandene Peaks der 00 l Familie des $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ konnten nicht nachgewiesen werden. Dies liegt einerseits daran, dass die Winkelwerte dieser Peaks denen der 00 l Familie vom SrTiO_3 ähneln. Andererseits war das Volumen der Struktur gering im Vergleich zu dem des Substrats. Die nicht zu $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ gehörenden Peaks (z. B. bei 38° und 81°) weisen jedoch auf andere, un-

definierte, kristalline Phasen hin. Es wird vermutet, dass der Großteil des Materials amorph gewachsen ist. Die mehrphasigen Abscheidungen können eventuell auf eine schnelle Alterung der Lösung zurückgeführt werden. Laut V. MOSHNYAGA [177] ist die Lösung bereits eine halbe Stunde nach ihrer Herstellung nicht mehr erfolgreich einsetzbar.

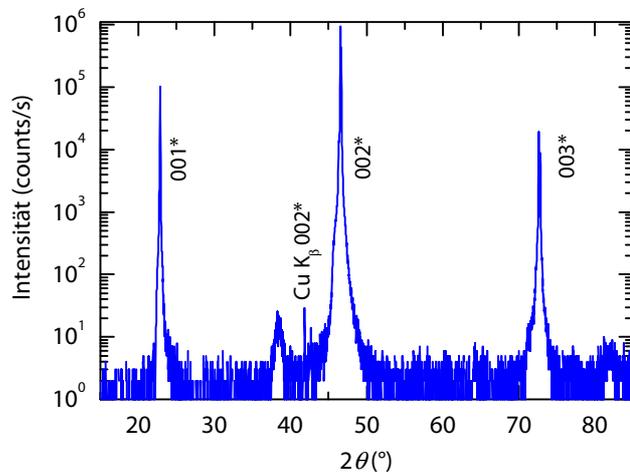


Abbildung 5.17: θ - 2θ -Röntgendiffraktogramm der Probe IJ15. Die Peaks des Substrats sind mit * gekennzeichnet. Der Peak bei 38° wurde auch bei den Proben IJ19 und IJ22 beobachtet.

Um die bei der Tropfenabscheidung aufgetretenen Probleme zu umgehen, wurde versucht, mit einem kontinuierlichen Strahl zu schreiben. Bei einer Probe wurden so bei etwa 0,7 mbar Sauerstoff zwei etwa 350 μm breite, kontinuierliche Linien hergestellt (siehe Abb. 5.18). Beim nächsten Versuch, Strukturen mit kontinuierlichem Strahl zu schreiben, kam es zum Brand. Unverdampftes DMF entzündete sich in der Sauerstoffatmosphäre auf dem beheizten Substrat und verbrannte einen großen Teil des Versuchsaufbaus. Die Abscheidung mit kontinuierlichem Strahl wurde auf Grund der Gefährlichkeit nicht weiter verfolgt.

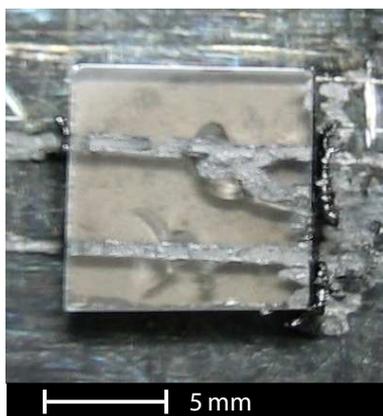


Abbildung 5.18: Photographie der Probe IJ07. Zwei Linien wurden mit einem kontinuierlichen Strahl der $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Lösung geschrieben.

Fazit

Erste vielversprechende Strukturen konnten mit dem entwickelten *in situ*-Inkjet-Verfahren geschrieben werden. Allerdings bedarf es – insbesondere auf Grund der gewählten Chemie

zusammen mit der Anforderung, bei hohen Temperaturen unter einer kontrollierten Atmosphäre zu arbeiten – aufwendigen Optimierungen an der Anlage, die im Rahmen dieser Arbeit jedoch zeitlich nicht möglich waren.

Kapitel 6

Dynamische Lochmaskenlithographie

«Walk the line.»

Johnny Cash

Aus den in Abschnitt 2.3 gegebenen Gründen ist das PLD-Verfahren für die Herstellung komplexer, oxidischer Strukturen wie geschaffen. In dieser Arbeit ist das PLD-Verfahren zu einer dynamischen, direkten Strukturierungstechnik weiterentwickelt worden¹. Das Ziel dabei war, oxidische Heterostrukturen und Bauelemente mit hoher Reinheit und beliebiger Geometrie herstellen zu können. Für diesen Zweck wurde das Prinzip der Lochmaskenlithographie angewandt. Wie in Abschnitt 3.2 diskutiert, wurden bereits oxidische Anordnungen mittels PLD durch eine statische Lochmaske hergestellt. Können jedoch komplexe Oxide epitaktisch mit gewünschter chemischer Zusammensetzung und den erforderlichen Eigenschaften mit einer dynamischen Variante dieses Prinzips hergestellt werden?

In diesem Kapitel werden die eingebrachten Modifikationen unserer PLD-Anlage vorgestellt (Abschn. 6.1 und 6.2). Die Probenherstellung mit der modifizierten Anlage wird in Abschnitt 6.4 beschrieben. In den abschließenden Abschnitten erfolgt eine Analyse der Proben und eine Diskussion der Ergebnisse.

6.1 PLD-Anlage zur Herstellung dünner Schichten

Die beiden in dieser Arbeit benutzten PLD-Anlagen (PLD I und PLD II) sind Teil einer größeren, aus fünf Kammern bestehenden Vakuumanlage, die durch eine zentrale Transferkammer verbunden sind (siehe Abb. 6.1 und 6.2). Der Einbau der Targets und Proben erfolgt über eine Schleuse (load-lock). Das Volumen dieser Kammer ist klein gehalten, um eine geringe Evakuierzeit zu erzielen. Um die Vakua der einzelnen Kammern nicht zu brechen, werden Target und Probe, erst nachdem ein Vakuum im 10^{-7} mbar Bereich erreicht ist, über die Transferkammer zum Bestimmungsort transportiert. Eine Transfermöglichkeit zwischen PLD I und PLD II ohne Verletzung des Vakuums ist für die Herstellung einer *in situ*-Diode sehr wichtig gewesen (siehe Abschn. 6.4).

¹Dieses Projekt habe ich mit Hilfe von Dr. G. HAMMERL und Dipl. Ing. A. HERRNBERGER durchgeführt.

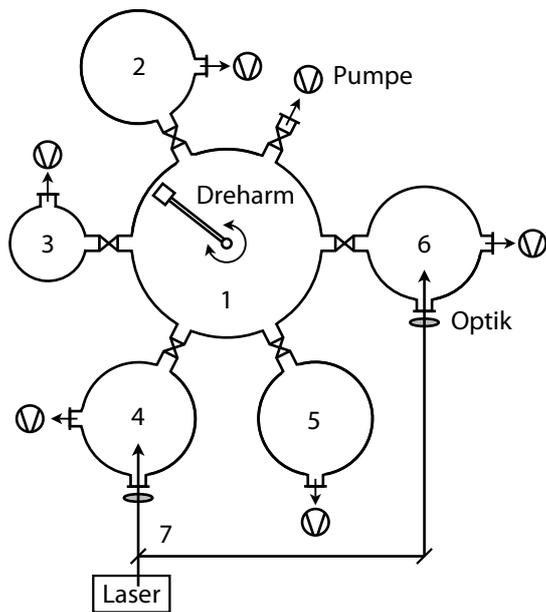
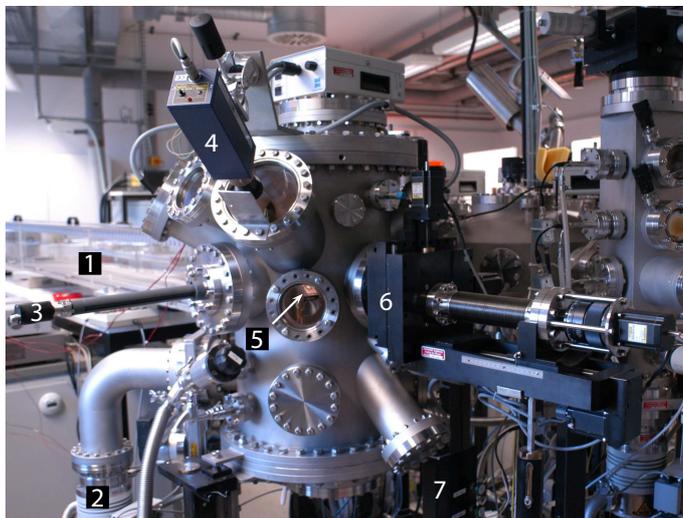


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Vakuumanlage bestehend aus der Transferkammer (1), der Schleuse (load lock, 3), der Sputterkammer (2) der Ionenätzkammer (5) und den zwei PLD-Anlagen I (Pos. 4) und II (6). Der Laserstrahl kann über einen klappbaren Spiegel (7) entweder zur PLD-Kammer I oder II umgelenkt werden. In dieser Arbeit wurde vorwiegend die PLD II (6) verwendet.



- 1: optischer Weg
- 2: Turbopumpe
- 3: Vakuum-Manipulator
- 4: Pyrometer
- 5: montierter Heizer mit Substrat
- 6: 3-achsiger Schrittmotormanipulator
- 7: Gaseinlässe

Abbildung 6.2: Photographie der PLD II-Anlage.

Der typische Restdruck in den beiden PLD-Anlagen ist etwa 1×10^{-7} mbar. Zu Depositionszwecken kann ein definierter Sauerstoff- oder Stickstoff-Partialdruck eingestellt werden. Der größte Unterschied zwischen beiden PLD-Anlagen ist, dass PLD I zusätzlich mit einem RHEED-System (Reflective High Energy Electron Diffraction) ausgestattet ist.

Das Prinzip der gepulsten Laserablation ist bereits in Abschnitt 2.3 erklärt und in Abbildung 2.4 dargestellt worden. In unserer Anlage erzeugt ein Lambda Physics LPX 300 KrF-Excimer-Laser ($\lambda = 248$ nm) Pulse von etwa 25 ns bei einer Frequenz von 1 Hz bis 50 Hz. Das Laserlicht mit einer Energie bis 1200 mJ wird über einen klappbaren Spiegel am Anfang des optischen Weges entweder in Richtung PLD I oder PLD II abgelenkt (siehe Abb. 6.1). Das Laserlicht durchquert anschließend eine abbildende Optik und wird unter einem Winkel von 45° auf die Targetoberfläche fokussiert. Der Laser trifft dabei mit einer mittleren Energiedichte von etwa 1 J/cm^2 auf die Targetoberfläche. Das Target befindet sich auf einer Trommel. Die Targettrommel ist auf einem 3-achsigen Schrittmotor-Manipulator aufgehängt und dadurch in den drei Raumrichtungen verfahrbar. Zusätzlich zu diesen drei Translationsrichtungen kann auch der Kippwinkel des Targets eingestellt werden. So bleibt die Targetoberfläche auch bei unterschiedlichen Targets im Fokus des Lasers. Während der Deposition wird das Target mäanderartig bewegt, um so einen homogenen Abtrag des Targets zu erreichen. Da die Trommel bis zu vier Targets aufnehmen kann, können außerdem unterschiedliche Materialien nacheinander in den Laserstrahl gefahren werden, um Multilagungen auf dem Substrat *in situ* zu wachsen. Das Substrat ist auf einem Heizerblock geklebt, der in eine Heizerwanne montiert wird. Die Temperatur wird in definierten Schritten über vorgegebene Heizströme eingestellt und mittels Pyrometers überwacht. Temperaturen bis zu etwa 800°C werden somit erreicht.

6.2 Dynamische, direkte Strukturierung durch PLD-Verfahren

Um in der beschriebenen PLD II-Anlage eine dynamische, direkte Strukturierungsvariante durchführen zu können, wurde das Prinzip der Lochmaskenlithographie auf das PLD-Verfahren übertragen. Die Entwicklungen waren an drei Randbedingungen geknüpft. Erstens sollte die PLD-Anlage weiterhin für die Herstellung unstrukturierter Schichten verwendet werden können, das heißt, dass das Maskensystem leicht entfernbar sein musste. Zweitens sollte die Laser-Target-Substrat-Konfiguration (Target im Fokus des Laserstrahls und Substrat zentriert bezüglich der Plasmakäule) nicht verändert werden, da diese für eine hochqualitative Abscheidung optimiert ist. Drittens konnte die Dynamik des Systems nur durch eine bewegliche Maske realisiert werden, da die Heizerwanne und somit die Probe fest montiert waren. Das Prinzip des entwickelten Lochmaske-unterstützten PLD-Verfahrens ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Die Maske ist auf einer Halterung befestigt, welche durch ein Bewegungssystem auf der Probe verschoben werden kann. Die drei neuen Bestandteile

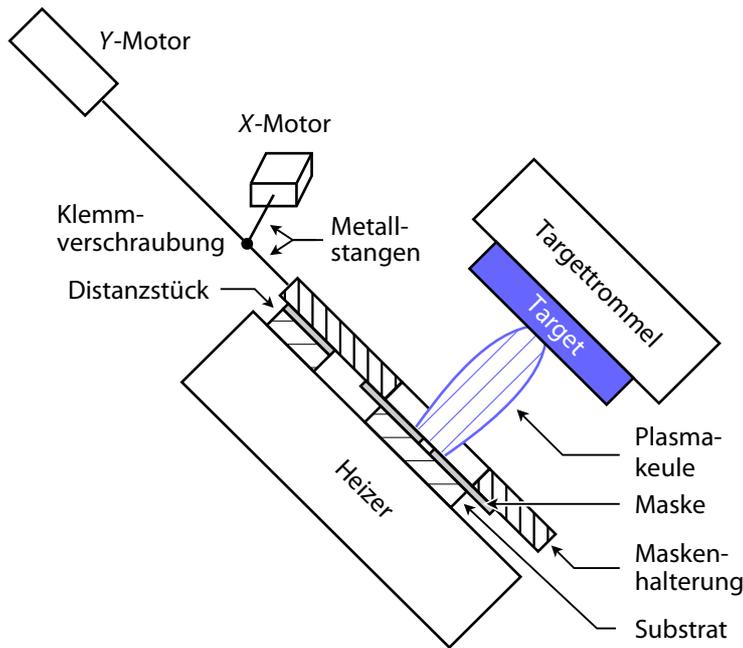


Abbildung 6.3: Prinzip der dynamischen Lochmaskenlithographie, wie sie für das PLD-Verfahren angepasst wurde. Eine Lochmaske wird zwischen Plasmakeule und Substrat platziert und entlang der X-beziehungsweise Y-Richtung bewegt.

(Maske, Maskenhalterung und Maskenbewegungssystem) werden im nachfolgenden näher beschrieben.

6.2.1 Die Masken

Die Wahl und Platzierung der Maske hat großen Einfluss auf die Auflösung der Strukturen. Nach (3.2) und (3.3) wird eine hohe Auflösung, das heißt $b_{S,max} \approx b_{S,min} \approx b_L$, erzielt, wenn die Lochmaske im Vergleich zur Entfernung von der Materialquelle nahe dem Substrat platziert ($l_{M-S}/l_{M-Q} \ll 1$), möglichst dünn ($d_M/l_{M-Q} \ll 1$) und die Materialquelle möglichst kollimiert ist. Im Vergleich zum thermischen und Elektronenstrahl-basierten Verdampfen, welche meistens für maskenunterstützte Strukturierung verwendet werden, ist der Abstand Substrat-Quelle in unserer PLD-Anlage um eine Größenordnung geringer und die Materialquelle eine bis zwei Größenordnungen breiter [121, 122, 182]. Deswegen wurde versucht, die Maske möglichst in direktem Kontakt zum Substrat zu platzieren. Die Dicke der Maske wurde soweit minimiert, dass die mechanische Stabilität weiterhin ausreichend war. Bei der Wahl des Maskenmaterials wurden die Ätzfähigkeit, Vakuumbeständigkeit und Stabilität gegenüber den vorherrschenden Temperaturen und Sauerstoffdrücken berücksichtigt. Zwei Maskenmaterialien wurden zu diesem Zweck untersucht:

- Gehärteter Federstahl (VA-Maske)
- Siliziumnitrid (SiN-Maske)

Die einzelnen Masken wurden fortlaufend mit Ma1, Ma2, ... gekennzeichnet.

VA-Masken

Die VA-Masken bestanden aus 10 µm bis 50 µm dicken 20 × 13 mm² Federstahlstücken². Die Strukturen wurden durch Elektronenstrahl-Lithographie und anschließendem Nassätzen in die Maske eingebracht.

Zuerst wurde die Maske im Ultraschallbad jeweils etwa 10 Minuten mit Aceton und Isopropanol gereinigt und mit Stickstoff getrocknet. Die Maske wurde dann mit PMMA³ beschichtet und eine Stunde bei 100 °C getrocknet. Die gesamte Maskenoberfläche wurde möglichst homogen mit Lack beschichtet, indem die Maske in PMMA eingetaucht und hängend getrocknet wurde. Anschließend wurden die Strukturen mit einem Rasterelektronenmikroskop in den Lack geschrieben⁴. Da der Rastervorgang programmiert werden konnte, wurde ein im Vergleich zur Masken-basierten Photolithographie erhöhte Freiheit und Flexibilität in der Strukturen-Geometrie erzielt. So wurden Rechtecke, Kreise, Kreuze und L-Profile in der Größenordnung 5 µm bis 300 µm geschrieben. Nach einer Belichtung mit einer Strahldosis von circa 150 µA · s/cm² wurden die Strukturen 20 s in einer 1:3 MIBK:EtOH-Mischung⁵ entwickelt. Die Maske wurde dann in einer frisch zusammengesetzten, 50-prozentigen FeCl₃-Lösung bei etwa 50 °C geätzt. Typische Ätzzeiten betragen drei bis fünf Minuten. Letztlich wurde die übrige PMMA-Schicht im Ultraschallbad mit Aceton abgelöst.

Die untersuchten 10, 20, 30 und 50 µm dicken Masken zeigten große Unterschiede in ihrer mechanischen Stabilität. Ab einer Dicke von 20 µm war die mechanische Stabilität ausreichend. Dementsprechend wurden im Folgenden nur noch 20 µm dicker Federstahl benutzt.

Typische, in die Maske geätzte Profile sind in Abbildung 6.4 zu sehen. Im Allgemeinen zeigten die geätzten Profile Abweichungen in ihrer Form und Dimension von den Elektronenstrahl-geschriebenen Profilen des Lacks. Dies wird am Beispiel der Maske Ma45 in Abbildung 6.5 verdeutlicht. Die Abweichungen können auf den isotropen Ätzangriff der Lösung zurückgeführt werden.

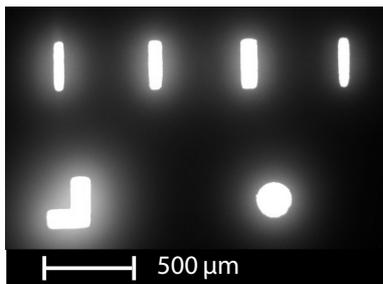


Abbildung 6.4: Lichtmikroskopische Aufnahme von Ätzprofilen der VA-Maske Ma34 im Gegenlicht.

²Fa. Hoffmann GmbH. Werkstoff 1.1274: Kohlenstoffstahl kaltgewalzt, gehärtet bei 790 °C. Chemische Analyse: C=0,95–1,05 %, Si=0,10–0,30 %, Mn=0,30–0,50 %, P=max. 0,02 % und S=max. 0,03 %. Bei uns durchgeführten EDX-Untersuchungen der Material ergaben zusätzlich die Anwesenheit von Cr und Ni. Der Einsatz einer leitfähigen Maske in einer Plasma-Abscheidung wird in Anhang C diskutiert.

³MicroChem 950K PMMA (Polymethylmethacrylat) A4 in Anisol, Fa. Micro Resist Technology GmbH.

⁴Durchführung mit LEO 440 durch Dr. G. HAMMERL.

⁵MicroChem 1:3 Methylisobutylketon:Ethanol, Fa. Micro Resist Technology GmbH.

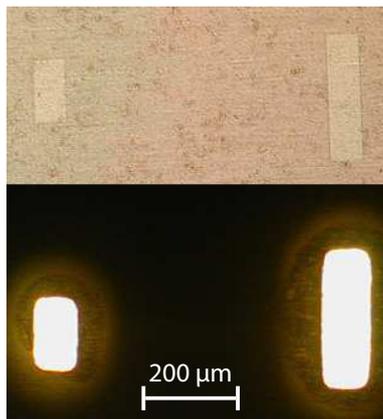


Abbildung 6.5: Lichtmikroskopische Aufnahme der VA-Maske Ma45 nach der Elektronenstrahl-Lithographie (oben) und nach dem Nassätzen (unten, im Gegenlicht). Eine Abweichung des Profils vor und nach dem Nassätzen ist gut zu erkennen.

Bei einigen Masken wurden, vermutlich auf Grund von Verunreinigungen, auch unerwünschte Stellen mitgeätzt. Zusätzliche, unerwünscht geätzte Stellen im Randbereich sind auf die dortige inhomogene Lackverteilung zurückzuführen. Für die Experimente wurden nur solche Masken verwendet, die keine unerwünscht geätzten Stellen in unmittelbarer Nähe zur Struktur aufwiesen. Darüber hinaus wurde für besser definierte Strukturen ein anderes Maskenmaterial untersucht.

SiN-Masken

Als Grundmaterial für die SiN-Masken wurden mit $1\ \mu\text{m}$ isolierendem Siliziumnitrid (Si_3N_4) beschichtete $9 \times 9\ \text{mm}^2$ Silizium-Plättchen⁶ verwendet, die bereits das in Abbildung 6.6 gezeigte Profil besaßen. Der Herstellungsprozess wird von C. J. M. VAN RIJN in [183] und [184] beschrieben. Der $1\ \mu\text{m}$ dicke, $340 \times 340\ \mu\text{m}^2$ große, freistehende Si_3N_4 -Bereich wird als Membran bezeichnet. Die notwendige mechanische Stabilität dieser dünnen Membran wurde durch spannungsarmes Si_3N_4 erzielt. In die Membran können beliebige Strukturen direkt durch das Rastern eines Ionenstrahls geschrieben werden.

Aus dem Grundmaterial wurden auf zwei unterschiedlichen Wegen die Masken hergestellt. Zum einen wurde die Membran im Ultraschallbad mit Aceton entfernt und das resultierende Loch als Struktur verwendet (siehe Abb. 6.7). Diese Masken mit relativ großer Öffnung wurden bevorzugt, um Strukturen zu schreiben, die leicht optisch kontrolliert oder leicht per Hand kontaktiert werden sollten. Zum anderen wurden Strukturen durch Ga^+ -Ionenstrahl-Lithographie⁷ in die Membran geschrieben, wenn kleinere Schichtstrukturen erwünscht waren (siehe Abb. 6.8). Die in der Maske hergestellten Strukturen waren $60 \times 60\ \mu\text{m}^2$ Quadrate und Kreise mit Durchmesser zwischen $5\ \mu\text{m}$ und $60\ \mu\text{m}$. In manchen Fällen wichen die erzeugten Strukturen von den theoretischen Abmessungen ab (siehe Abb. 6.8-b). Dies kann auf einen Drift des Ionenstrahls zurückgeführt werden, der wiederum durch eine Beladung der Si_3N_4 -Oberfläche mit Ga^+ -Ionen und/oder eine Fehlfunktion der Strahlfokussierung verursacht wurde. Nach der erfolgreichen Herstellung der Strukturen wurde

⁶Fa. Aquamarijn Micro Filtration BV.

⁷Durchführung mit Fei FIB 200 durch Dipl. Ing. K. WIEDENMANN.

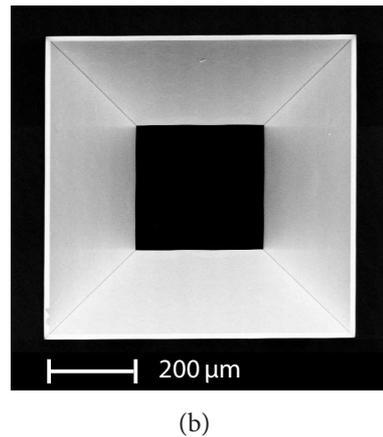
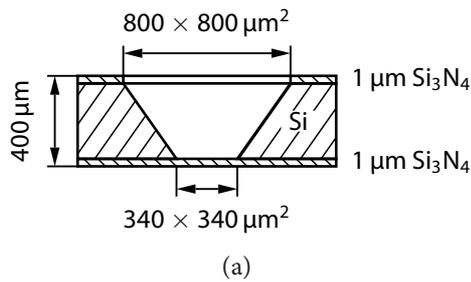


Abbildung 6.6: (a) Schematische Darstellung des Querschnitts durch das Grundmaterial für die SiN-Masken. (b) REM-Aufnahme der Draufsicht.

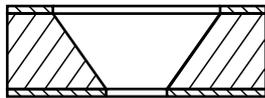


Abbildung 6.7: Schematische Darstellung des Querschnitts durch eine SiN-Maske ohne Membran. Maße wie in Abbildung 6.6.

die Maske in Aceton und Isopropanol gereinigt.

Die mechanische und thermische Beständigkeit der 1 µm dicken Membran wurde erfolgreich unter Depositionsbedingungen getestet.

6.3 Das Maskenbewegungssystem

Da es in dieser Arbeit vorwiegend um den Nachweis der prinzipiellen Machbarkeit des Verfahrens ging, wurde das Maskenbewegungssystem absichtlich einfach gehalten.

Die Maskenhalterungen

Da die verwendeten Masken empfindlich und zu klein für eine direkte Manipulation waren, wurde eine Maskenhalterung entwickelt. Wie oben erwähnt war das Ziel und die Herausforderung der Entwicklung, die Maske möglichst plan-parallel und im direkten Kontakt zur Substratoberfläche zu positionieren. Weiterhin sollte die Maskenhalterung leicht aus der PLD-Anlage abnehmbar sein.

Als Maskenhalterung wurde ein Stahlblech verwendet. Ungefähr in seiner Mitte wurde eine etwa $5 \times 5 \text{ mm}^2$ quadratische Öffnung gefräst, unterhalb derer die Maske geklebt wurde. An einem Ende der Halterung befindet sich ein Griff, um die Halterung bezüglich des Substrats *in situ* hoch- oder herunterklappen zu können. Auf der gegenüber liegenden Seite wurden je zwei Muttern angeschweißt, durch welche die Verbindungsstange des Maskenbewegungssystems geführt wurde. Insgesamt sechs Halterungen (H1–H6) wurden sukzessiv hinsichtlich ihrer Länge, Breite, Dicke und Form optimiert. Ein optimaler Anpressdruck der Maske auf das Substrat wurde mit der Halterung H6 erreicht. Halterung H6 wird in Ab-

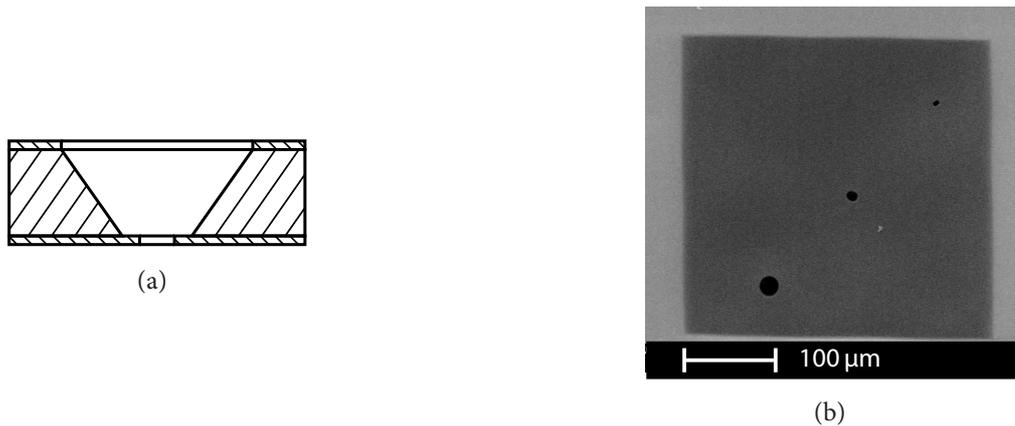


Abbildung 6.8: (a) Schematische Darstellung des Querschnitts durch die SiN-Maske mit in die Membran geschriebenen Strukturen. Maße analog Abbildung 6.6. (b) REM-Aufnahme dreier Kreisstrukturen mit den Durchmessern 6 µm, 12 µm beziehungsweise 23 µm (Maske Ma70).

Abbildung 6.9 detaillierter gezeigt. In Abbildung 6.9-b erkennt man auch ein Distanzstück, das die gleiche Höhe wie Substrat und Maske zusammen besitzt. Damit konnte ein Verkippen der Maskenhalterung verhindert werden.

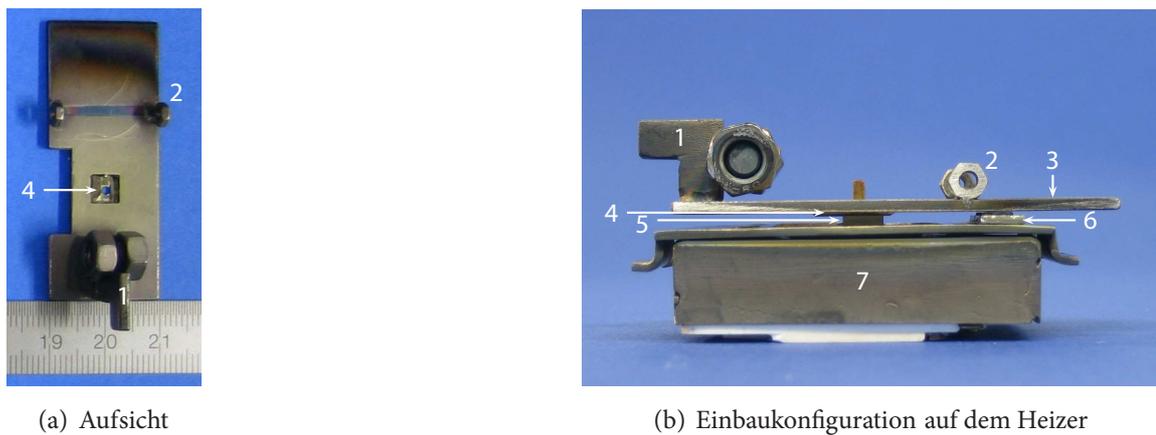


Abbildung 6.9: Photographien der Maskenhalterung H6.

1: Griff. 2: Muttern zur Führung der Verbindungsstange. 3: Maskenhalterung. 4: Maske. 5: Substrat. 6: Distanzstück. 7: Heizer.

Die Masken wurden mit Silberleitkleber⁸ auf der Maskenhalterung befestigt und etwa 30 Minuten bei 80 °C auf einer Heizplatte getrocknet. Während des Trocknens befand sich ein Gewicht auf der Maskenhalterung, um einen hohen Anpressdruck zu erreichen und einer möglichen Verwölbung der Maske entgegenzuwirken.

⁸G3303 A Leitsilber Kleber, Fa. Plano GmbH.

Das Bewegungssystem

Die Bewegung der Maskenhalterung auf dem Substrat in X - und Y -Richtung erfolgte über ein System bestehend aus zwei Metallstangen, die jeweils von einem Motor angetrieben wurden. Abbildung 6.3 zeigt den prinzipiellen Aufbau des Bewegungssystems.

Als Antrieb wurden zwei vakuumtaugliche, piezoelektrische Motoren (Piezo LEGS® Lineararmotor der Firma PiezoMotor AB, Abb. 6.10) verwendet. Das schrittweise Funktionsprinzip wird in Abbildung 6.11 gezeigt. Vier Bimorph-Antriebsschenkel⁹ (1, 2, 3 und 4) bilden zwei asynchron arbeitende Paare (1, 3 und 2, 4). Die Antriebsschenkel eines Paares bewegen sich in Phase. Durch elektrische Anregung können die Bimorph-Antriebsschenkel längst gedehnt oder in zwei Richtungen gebogen werden. Durch eine sukzessive Anspann- und Lösesequenz eines Schenkelpaares werden die Spitzen der beiden Antriebsschenkel parallelgrammförmig bewegt (siehe Abb. 6.11-a-f). Durch das asynchrone Bewegen der beiden Schenkelpaare wird die Antriebsstange linear über eine maximale Länge von 50 mm transportiert [185].

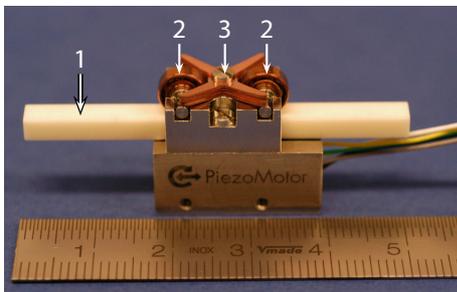


Abbildung 6.10: Photographie des Piezo LEGS® Lineararmotors. Der Motor besteht unter anderem aus einer Antriebsstange (1), zwei Kugellagern (2) und einer Zugfeder (3) und wiegt etwa 20 g.

Die Schrittlänge und -geschwindigkeit hängen hauptsächlich von der angelegten Steuerspannung und von den Reibungskräften zwischen Antriebsstange und -schenkel ab. Die Polarität der angelegten Steuerspannung definiert wiederum die Richtung der Bewegung. Der Motor wird bauteilbedingt bei den diskreten Spannungspegeln $|U| = 0,15 \text{ V} + n \cdot 0,3 \text{ V}$ mit $n \in \{0, 1, \dots, 32\}$ betrieben, da so eine möglichst reproduzierbare Geschwindigkeit der Stange erreicht wird. Abhängig von n unterscheiden sich drei Spannungsbereiche, die zu den folgenden Antriebsmodi führen:

- $n = 0$ beziehungsweise $|U| = 0,15 \text{ V}$: die Motorbewegung wird gestoppt.
- $n = 1$ beziehungsweise $|U| = 0,45 \text{ V}$: Biegemodus, die Antriebsstange bewegt sich mit etwa $0,5 \mu\text{m/s}$.
- $n = 2 \dots 32$ beziehungsweise $|U| = 0,75 \dots 9,75 \text{ V}$: Schrittmodus, mit steigender Spannung nehmen die Geschwindigkeit und Schrittlänge der Antriebsstange zu.

⁹Bimorph bedeutet, dass ein Antriebsschenkel aus zwei voneinander isolierten, piezoelektrischen Schichten besteht, die elektrisch getrennt gesteuert werden.

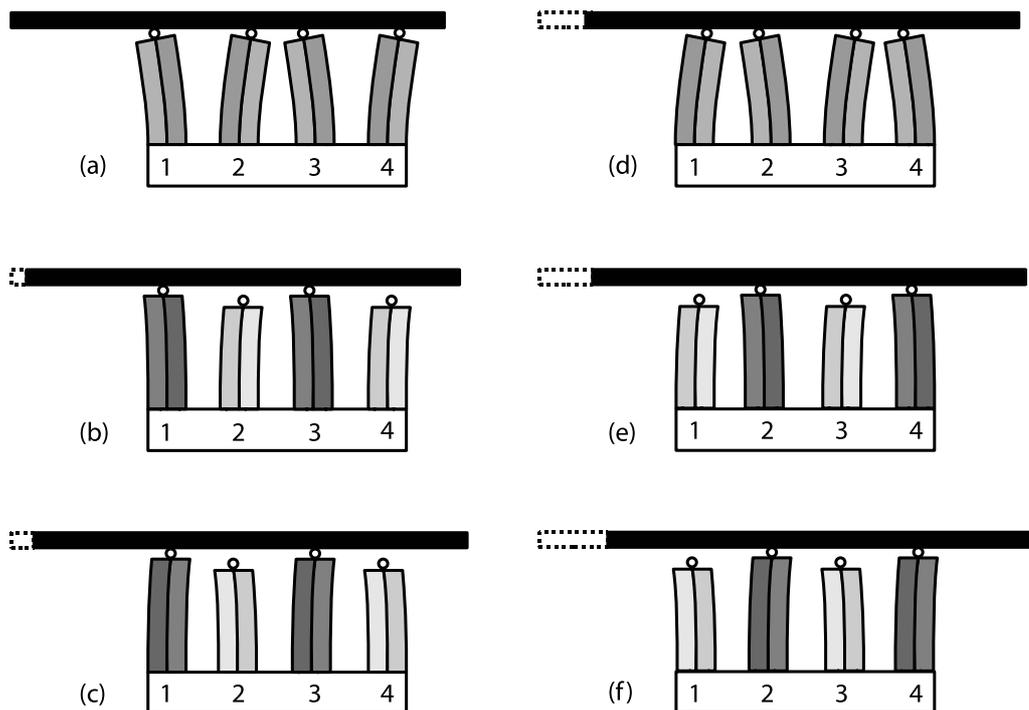


Abbildung 6.11: Veranschaulichung des Funktionsprinzips des piezoelektrischen Motors. Eine dunklere Färbung entspricht einer höher angelegten Spannung. Details sind im Text beschrieben (Skizze nach [185]).

Zur Steuerung der beiden Motoren wurden je ein Power Supply EA-PS2012-05 und je ein Keithley 2410 Source Meter verwendet. Die angelegte Steuerspannung wurde durch einen Treiber (Treiber 3.1 der Firma PiezoMotor AB) verarbeitet und an die piezoelektrischen Bimorph-Antriebsschenkel weitergeleitet.

Für das Schreiben von einfachen Strukturen wie Linien wurde der kontinuierliche Biegemodus der Motoren verwendet. Für komplexere Strukturen wie $2 \times 2 \text{ mm}^2$ Kreuze würde die Abscheidung jedoch circa drei Stunden dauern. In dem kontinuierlichen Biegemodus ist außerdem die Einstellmöglichkeit der Strukturdicke eingeschränkt. Da die Abscheiderate und -frequenz nur in begrenztem Maße änderbar sind und die Vorschubgeschwindigkeit konstant ist, kann die Dicke nur über die Abmessungen der Maskenapertur (Größe des Maskenlochs) eingestellt werden (siehe (6.1) auf Seite 76). Deswegen wurde der Motor in seinem Schrittmodus gepulst angetrieben. Dies erfolgte über ein Labview-Programm, mit dem die Zeitdauer eines Pulses und der Abstand zwischen zwei Pulsen vorgegeben wurde.

Vor dem Einbau in die Anlage wurden die Motoren kalibriert, das heißt die Geschwindigkeit der Antriebsstange in Abhängigkeit von der angelegten Steuerspannung bestimmt. Für Spannungen bis 7,05 V wurden mehrere Experimente mit beiden Motoren sowohl bei positiver als auch bei negativer Polarität durchgeführt. Zum Schreiben mit den verwendeten Masken zeigte sich der Betrieb des Motors bei $|U| = 1,65 \text{ V}$ als optimal. Die errechneten Geschwindigkeiten der beiden Motoren jeweils für positive und negative angelegte 1,65 V sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Für jeden Wert sind je 20 Messungen durchgeführt wurden. Die relative Standardabweichung der vier Messreihen betrug bis 10 %.

Tabelle 6.1: Gemessene Geschwindigkeiten des X- beziehungsweise Y-Motors jeweils für positiv und negativ angelegte Steuerspannung $|U| = 1,65 \text{ V}$.

Motor	Geschwindigkeit bei $U = 1,65 \text{ V}$ ($\mu\text{m/s}$)	Geschwindigkeit bei $U = -1,65 \text{ V}$ ($\mu\text{m/s}$)
X-Motor	$157 \pm 8,7\%$	$167 \pm 6,2\%$
Y-Motor	$160 \pm 9,5\%$	$167 \pm 10,0\%$

Für den Einbau der Motoren bestanden die zwei folgenden Anforderungen. Erstens mussten die Motoren möglichst weit von der Heizquelle entfernt eingebaut werden, da sie nur bis maximal $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgelegt sind. Zweitens mussten die Motoren von der Materialabscheidung geschützt werden.

Der Y-Motor wurde in einem speziell gefertigten Gehäuse, das mit einem Blindflansch verschweißt war, eingeschraubt (Abbildung 6.12). Der Blindflansch mit dem Motorgehäuse wurde so in die Kammer eingebaut, dass der Motor circa 40 cm vom Heizer entfernt war. Die Antriebsstange des Motors wurde mit einem Metallstange ($\varnothing = 1,6 \text{ mm}$) verklebt. Diese Metallstange stellte die Verbindung zwischen Motor und Maskenhalterung dar. Um Be-

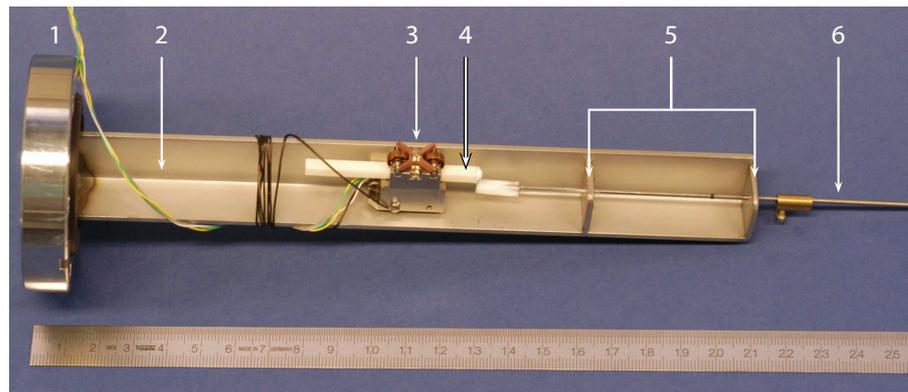


Abbildung 6.12: Photographie des piezoelektrischen Y-Motors in seinem Einbau. Der Motor (3) ist mit einem speziell gefertigten Gehäuse (2) fest verschraubt. Die Antriebsstange (4) des Motors ist mit dem Verbindungsstange (6) verklebt, der durch zwei Durchführungen (5) läuft. Das Gehäuse ist mit einem Blindflansch (1) verschweißt und wird darüber mit der Vakuum-Anlage verbunden.

wegungen in Querrichtung und eine Biegung zu vermeiden, wurde die Verbindungsstange durch zwei Führungen bewegt (siehe Abb. 6.12, Position 5).

Der X-Motor wurde – ähnlich wie der Y-Motor – in einem Gehäuse integriert. Das Gehäuse wurde an eine Halterung der Vakuumkammer geschraubt. Da der Motor nur ungefähr 20 cm vom Substrat entfernt war, übernahm das Gehäuse zusätzlich zur Aufnahme auch den Schutz des Motors vor Wärme und Materialabscheidung. Die Antriebsstange des X-Motors war wieder mit einer Metallstange verklebt, die über eine Klemmverschraubung mit der Verbindungsstange des Y-Motors verbunden war (siehe Abb. 6.3). Durch diese Verbindung wurde bei Betreiben eines Motors die Verbindungsstange des anderen Motors mitbewegt. Dies ist auch der Grund, warum bei längeren Abscheidungsstrecken eine Krümmung zu erkennen ist (Abb. 6.17).

Zur Beobachtung der Bewegung des Maskensystems auf dem Substrat wurde an die PLD-Anlage eine Videokamera angebaut und deren Bild auf ein Raster projiziert. So konnte die Maskenbewegung mit einer Genauigkeit von etwa 200 μm verfolgt werden.

Die gesamten Modifikationen der PLD II Anlage zu einer dynamischen, direkten Strukturierungsvariante sind in Abbildung 6.13 zusammengefasst.

6.4 Probenherstellung

Übersicht

Drei Typen von Proben wurden hergestellt: unstrukturierte Filme, Mikrostrukturen und Heterostrukturen. Unstrukturierte Filme wurden in relevanten Fällen hergestellt, um die Depositionsparameter – vor allem die Temperatur und den Sauerstoffhintergrunddruck – der Materialien zu testen. Bei der Herstellung eines SrTiO_3 -Films wurde insbesondere ge-

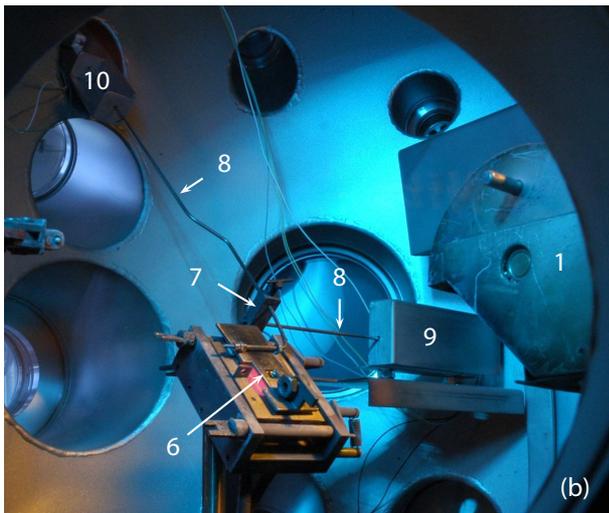
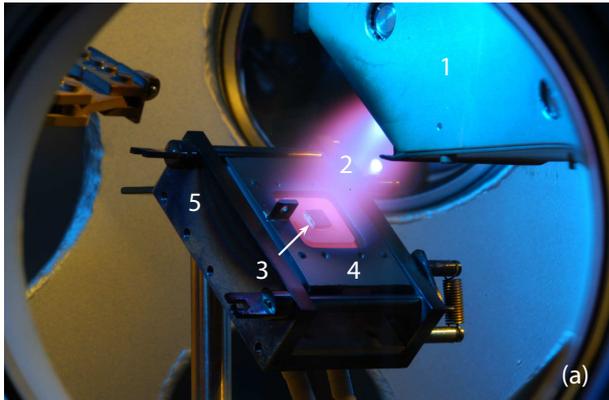


Abbildung 6.13: Innenaufnahmen der PLD II-Anlage. Konfiguration (a) ohne und (b) mit Maske und Maskenbewegungssystem. Um die Bauteile besser erkennen zu können, ist die Aufnahme (b) während einer Depositionspause aufgenommen worden.

1: Targettrommel.

2: Plasmakeule.

3: $5 \times 5 \text{ mm}^2$ Substrat.

4: Heizer.

5: Heizerwanne.

6: Maskenhalterung mit Maske.

7: Klemmverschraubung.

8: Verbindungsstange.

9: Gehäuse des X-Motors.

10: Gehäuse des Y-Motors.

prüft, ob mit dem ausgewählten Sauerstoffhintergrunddruck SrTiO_3 isolierend wird. Ein $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Film wurde gewachsen, um seine Eigenschaften mit denen der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Strukturen zu vergleichen. Die Herstellung der unstrukturierten Filme fand in der normalen PLD-Konfiguration (siehe Abb. 6.13-a) statt. Mikrostrukturen und Heterostrukturen wurden hingegen in der Maskenkonfiguration (siehe Abb. 6.13-b) hergestellt. Während Mikrostrukturen ausschließlich aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ bestanden, wurden bei den Heterostrukturen folgenden Materialkombinationen eingesetzt:

- $\text{SrRuO}_3 / \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ auf SrTiO_3 ,
- $\text{SrRuO}_3 / \text{SrNb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ auf SrTiO_3 ,
- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} / \text{SrTiO}_3 / \text{LaAlO}_3$ auf SrTiO_3 .

Eine Übersicht der Proben, deren Herstellungsparameter und ausgewählte mikroskopische Aufnahmen sind in Anhang A.2 zu finden. Die Proben sind dabei mit SL20, SL21, ... bezeichnet. Bei den Proben SL20 bis einschließlich SL36 wurde eine nicht optimierte Spannung (0,5 V) an den Motoren angelegt. Zusätzlich war die Lagerung der Masken auf dem Substrat noch nicht optimal. In diesen Fällen wurde die Antriebsstange der Motoren des Öfteren nicht oder nicht über die gesamte Strecke bewegt (z. B. SL22 und SL29 in Anh. A.2). Solche Proben wurden für morphologische und strukturelle Untersuchungen verwendet, jedoch nicht hinsichtlich ihrer Geometrie betrachtet. Ab der Probe SL53 wurden statt VA-Masken nur noch SiN-Masken eingesetzt.

Vorbereitung

Vor der Probenherstellung wurden das Target, das Substrat und der Heizer gereinigt und in die PLD-Anlage eingebaut.

Als Target wurden zum einen polykristalline Tabletten aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, SrRuO_3 , SrTiO_3 beziehungsweise LaAlO_3 verwendet. Diese waren etwa 20 mm im Durchmesser und etwa 5 mm dick. Zum anderen wurden mit 0,05 und 0,1 Gewichtsprozent Nb-dotierte SrTiO_3 -Substrate als Target eingesetzt. Die jeweilige Targetoberfläche wurde vor jedem Ablationsvorgang mit Schleifpapier abgeschliffen. Der entstandene Schleifstaub wurde mit einem Isopropanol getränkten Linsenpapier abgezogen. Danach wurde die Dicke des Targets gemessen, das Target gründlich mit Isopropanol gespült und mit Stickstoff abgeblasen.

Die Reinigung und das Aufkleben des Substrats erfolgten wie bereits in Abschnitt 5.5 beim Inkjet-Schreibverfahren beschrieben. Bei der Herstellung des Elektronengases fand zwischen der Reinigung und dem Aufkleben die Terminierung des Substrats statt (siehe Abschn. 4.4).

Das gereinigte Target und das Substrat-Heizer-Ensemble wurden nacheinander in die Load-lock-Kammer eingeschleust und über die Transferkammer in die PLD-Kammer eingebaut (siehe Abb. 6.1).

Unstrukturierte Filme

Bei der Herstellung unstrukturierter Filme fand nach dem Einbau des Targets in die Targettrommel, aber noch vor dem Einschleusen des Substrats, eine Vorablation unter Depositionsbedingungen auf einen Dummy-Heizer statt, um gleiche Anfangsbedingungen und somit eine hohe Reproduzierbarkeit des Depositionsprozesses zu gewährleisten. Nach der Vorablation wurde der Dummy-Heizer gegen den Heizer mit aufgeklebtem Substrat getauscht. Die Probe wurde dann in einer definierten Sauerstoffatmosphäre bis zur gewünschten Prozesstemperatur geheizt. Die Ablation fand nun bei konstanter Temperatur statt. Die Anzahl der Laserpulse N wurde entsprechend der gewünschten Filmdicke ausgewählt. Nach der Ablation wurde die Probe abgekühlt, aus der Anlage geschleust und untersucht. Zwischen Herausschleusen und der Untersuchung wurde die Probe unter stetigem Stickstoff-Fluss in einem Trockenschrank gelagert.

Die Abscheidungstemperatur T , die Frequenz der Laserschüsse f , der Sauerstoffdruck beim Hochheizen $p_{O_2,1}$ beziehungsweise Abkühlen $p_{O_2,2}$ und die Abkühlkurve waren materialspezifische Parameter. Diese wurden mit Bezug auf die zu erzielende, chemische Zusammensetzung der Schicht ausgewählt. Tabelle 6.2 fasst die Parameter für die hergestellten Filme zusammen. So wurde $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ bei etwa 750 °C ablatiert und definiert abgekühlt. Während der Abkühlphase wurde die Probe 30 Minuten bei etwa 400 mbar Sauerstoff und 400 °C gehalten, um die orthorhombische, supraleitende Phase und ihre vollständige Sauerstoffbeladung zu gewährleisten [125]. Der typische Temperaturverlauf bei der Herstellung eines $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Films ist in Abbildung 6.14 zu sehen.

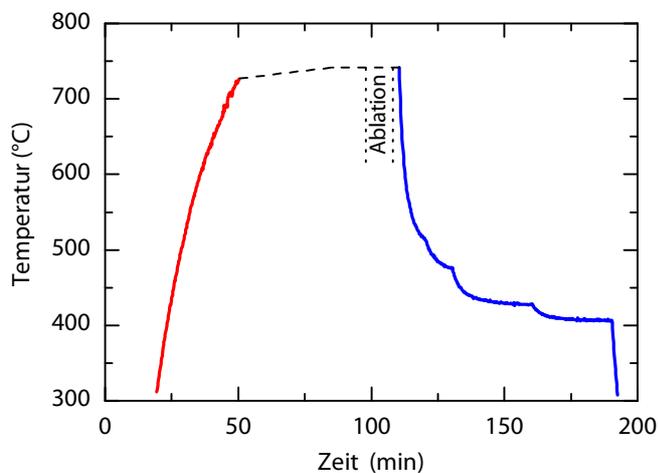


Abbildung 6.14: Gemessener Temperaturverlauf während der Herstellung des $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Films F01. Im Bereich der gestrichelten Linie wurden keine Daten gemessen.

Mikro- und Heterostrukturen

Die Herstellung von Mikro- und Heterostrukturen mit dem Lochmaskenverfahren fing in der Regel mit dem Einbau des Maskensystems an. Dies erforderte die Öffnung der Anlage typischerweise einen Tag vor der Deposition, wobei das Substrat-Heizer-Ensemble gleichzeitig in die Kammer montiert werden konnte. *In situ* erfolgte die Handhabung des Masken-

Tabelle 6.2: Wachstumsparameter zur Herstellung der unstrukturierten Filme.

Die Laserenergie betrug jeweils 750 mJ. Die Variablen sind im Text erklärt. Die Abkürzungen der verwendeten Materialien sind in Anhang A.2 zu finden. Bei F05 wurde Stickstoff statt Sauerstoff verwendet. Drei Abkühlprozesse wurden verwendet. DN: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Abkühlprozess wie in Abbildung 6.14 gezeigt. DQ: schnelle Abkühlung wie in Anhang A.2 beschrieben. DU: unkontrollierte Abkühlung mit abgeschaltetem Heizer.

Probenname	Schichtmaterial	Substrat	T (°C)	$p_{\text{O}_2,1}$ (mbar)	$p_{\text{O}_2,2}$ (mbar)	Abkühlprozess	f (Hz)	N
F01	YBCO	STO	750	$2,5 \cdot 10^{-1}$	430	DN	7	700
F02	Nb:STO (0,05 %)	LAO	760	$3 \cdot 10^{-5}$	430	DN	10	700
F03	Nb:STO (0,05 %)	LAO	780	$3 \cdot 10^{-5}$	0	DQ	10	700
F04	Nb:STO (0,1 %)	LAO	780	$2 \cdot 10^{-6}$	0	DQ	3	700
F05	Nb:STO (0,1 %)	LAO	780	$p_{\text{N}_2} \approx 10^{-6}$	$p_{\text{N}_2} \approx 400$	DU	3	1500
F06a,b	STO	LAO	780	$1,5 \cdot 10^{-1}$	450	DN	2	700

systems mit Hilfe eines Vakuum-Manipulators. Auf eine separate Vorablation wurde verzichtet, da die dafür vorgesehenen 300 Laserschüsse sich bei der Lochmaskenlithographie auf einen sehr kleinen Bereich der Strukturen beschränkte. Die eventuell auftretenden Verunreinigungen in diesem Bereich wurden akzeptiert.

In den meisten Fällen war während der Herstellung von Mikro- und Heterostrukturen keine kontinuierliche sondern nur eine stichpunktartige Kontrolle der Temperatur möglich, da ab der Probe SL43 eine Videokamera zur Kontrolle der Bewegung des Maskensystems statt des Pyrometers angebaut wurde (siehe Abschn. 6.3 auf Seite 72). Das Heizen beziehungsweise Abkühlen unter Sauerstoffatmosphäre und die Ablation verliefen ähnlich wie bei der Herstellung unstrukturierter Filme. Nach dem Heizen des Substrats auf Prozesstemperatur wurde der Laserbeschuss gleichzeitig mit der Maskenbewegung gestartet. Im kontinuierlichen Biegemodus der Piezomotoren wurde die maximale Dicke der Strukturen mit

$$d_s = \frac{b_L \cdot r \cdot f}{v} \quad (6.1)$$

abgeschätzt, wobei b_L die Breite des Maskenlochs in Bewegungsrichtung (μm), r die Depositionsrate (nm/Schuss), f die Laserpulsfrequenz (Hz) und v die Maskengeschwindigkeit ($\mu\text{m/s}$) sind. Im gepulsten Betrieb der Motoren wurde für die Erzeugung von Linien die Maske schrittweise um $n \cdot b_L$ ($1/3 \leq n < 1$) bewegt und für eine Zeitdauer Δt in Position gehalten. In dieser Zeit wurde mit 200 bis 700 Laserschüssen durch die Maske Material abgeschieden. Die maximale Schichtdicke wurde mit folgender Gleichung abgeschätzt:

$$d_S = \frac{1}{n} (f \cdot \Delta t \cdot r). \quad (6.2)$$

Nach dem letzten Laserschuss wurde die Maskenbewegung gestoppt und die Maske hochgeklappt, um die Sauerstoffbeladung der Probe beim Abkühlen nicht zu beeinträchtigen. Die Herstellung von Strukturanordnungen verlief ähnlich. Dabei wurde jedoch nur ablatiert, als die Maske still stand.

Die Herstellung von Heterostrukturen unterschied sich im Vergleich zur Herstellung von Mikrostrukturen nur dadurch, dass die Prozessparameter bei aufeinander folgenden Abscheidungen verschiedener Materialien entsprechend angepasst wurden.

Um die Einsatzmöglichkeit des entwickelten Verfahrens für eine vollständige *in situ*-Herstellung von Bauelemente zu beweisen, wurden schließlich p-i-n-Übergänge hergestellt.

***In situ*-Herstellung zweier p-i-n-Übergänge**

Die p-i-n-Übergänge bestanden aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (p), vier Einheitszellen LaAlO_3 (i) und dem q2DEG (n). Um eine Messung des Stroms zwischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ und q2DEG entlang einer definierten Strecke zu gewährleisten, war eine kleine Kontaktfläche zwischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ und LaAlO_3 vorteilhaft. Da $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ jedoch per Hand kontaktiert werden musste, wurde die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Struktur über eine isolierende SrTiO_3 -Struktur hinaus abgeschieden (siehe Abb. 6.15).

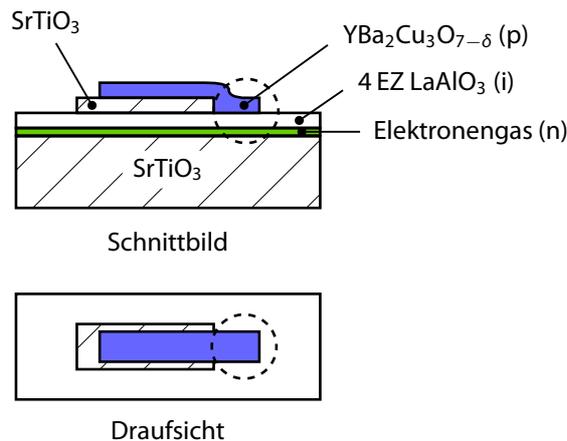


Abbildung 6.15: Schematische Darstellung der Struktur eines *in situ* hergestellten p-i-n-Übergangs. Der Übergang ist jeweils durch einen gestrichelten Kreis angedeutet.

Zuerst wurden vier Einheitszellen LaAlO_3 auf TiO_2 -terminiertes SrTiO_3 in der PLDI Anlage abgeschieden¹⁰, um das in Abschnitt 4.3 auf Seite 32 beschriebene q2DEG zu bilden. Die Abscheidungstemperatur lag bei etwa 780 °C bei einem Sauerstoffdruck von etwa 7×10^{-5} mbar. Das Wachstum der LaAlO_3 -Schicht beziehungsweise die Anzahl der abgeschiedenen Monolagen wurde mit dem RHEED-System der PLDI überwacht. Die RHEED-Oszillationen während der Ablation von LaAlO_3 sind in Abbildung 6.16 gezeigt. Nach der Abscheidung wurde die Probe abgekühlt. Weitere Informationen zum Herstellungsprozess des Elektronengases sind in [49] zu finden.

¹⁰Durchführung S. THIEL.

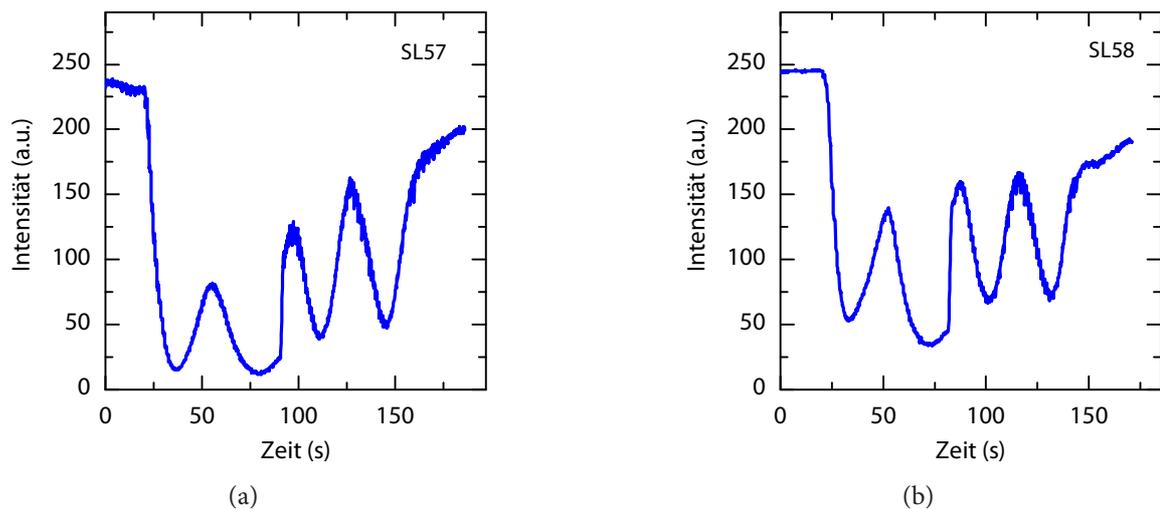


Abbildung 6.16: Gemessene RHEED-Oszillationen während der Herstellung einer LaAlO_3 -Schicht für die Proben SL57 (a) und SL58 (b). Die vier RHEED-Oszillationen entsprechen den vier erzeugten LaAlO_3 -Monolagen.

Das LaAlO_3 beschichtete SrTiO_3 -Substrat wurde nun *in situ* von PLD I nach PLD II transferiert (siehe Abb. 6.1). Nachdem die SiN-Maske auf die Probe heruntergeklappt wurde, begann das Heizen auf etwa 780°C bei einem Sauerstoff-Partialdruck von 0,15 mbar. Anschließend wurde mit SrTiO_3 eine rechteckige Struktur ($2\text{ mm} \times 740\ \mu\text{m}$) geschrieben. Nach dieser Ablation wurde die Probe auf etwa 750°C abgekühlt und der Sauerstoffdruck auf 0,25 mbar erhöht. Letztlich wurde eine rechteckige $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Struktur ($2,1\text{ mm} \times 490\ \mu\text{m}$) über die SrTiO_3 -Struktur und den LaAlO_3 -Film hergestellt. Die Probe wurde entsprechend dem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -spezifischen Temperaturverlauf (siehe Abb. 6.14) auf Raumtemperatur abgekühlt.

6.5 Generelle Beobachtungen an den Strukturen und Masken

Beschreibung der Strukturen

Die in dieser Arbeit hergestellten Strukturen waren meist Linien, die einzeln oder in Kreuzform angeordnet waren. Abbildung 6.17 zeigt ein typisches, hergestelltes Kreuz (Probe SL48). Wie bei allen Kreuzen in dieser Arbeit stehen die Linien nicht exakt senkrecht aufeinander. Weiterhin ist eine Krümmung der Linien zu erkennen. Diese beiden Eigenschaften lassen sich durch die Kinematik des Maskenantriebssystems erklären (siehe Abschn. 6.3).

Die Länge der Strukturen wurde an den Proben SL48, SL54, SL56 und SL57 gemessen und mit den erwarteten Werten verglichen (siehe Tabelle 6.3). Es ist gut zu erkennen, dass bis

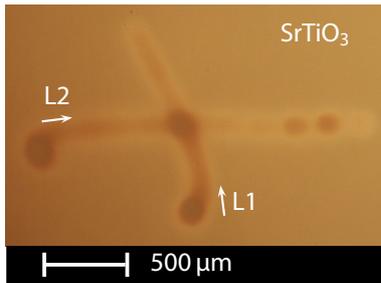


Abbildung 6.17: Lichtmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur SL48. Herstellung mit einer VA-Maske (Ma54b), die einen Kreislochdurchmesser von etwa 135 μm besaß. Die Schreibrichtung der beiden $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Linien (L1 und L2) ist jeweils mit einem Pfeil angedeutet.

auf Linie 2 der Probe SL48¹¹ die gemessenen im Bereich der erwarteten Längen liegen. Die Abweichung zwischen erwarteter und erzielter Strukturlänge kann zu etwa 200 μm abgeschätzt werden. Somit ist auch die Positionierungsgenauigkeit der einzelnen Strukturen zueinander in der gleichen Größenordnung zu erwarten. Beispielsweise ist bei der Probe SL57 die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Struktur nicht mittig, wie gewollt, auf der SrTiO_3 -Struktur abgeschieden worden, sondern mit einer Abweichung von etwa 125 μm (siehe Abb. 6.18).

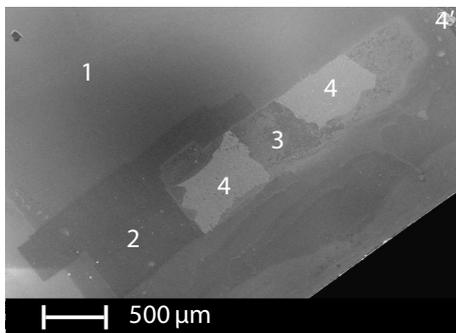


Abbildung 6.18: REM-Aufnahme der Heterostruktur SL57 (p-i-n-Übergang).
 1: LaAlO_3 -Film auf terminiertem SrTiO_3 .
 2: SrTiO_3 -Struktur auf LaAlO_3 .
 3: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Struktur auf SrTiO_3 und LaAlO_3 .
 4 und 4': Kontaktstellen des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ beziehungsweise des Elektronengases.

Die wahrgenommene Dunkelfärbung eines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Films nimmt mit seiner Dicke zu. Somit ließen sich bei den erzeugten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Strukturen die Dickenverteilung und folglich die Homogenität der Abscheidung sowie $b_{\text{S,min}}$ beziehungsweise $b_{\text{S,max}}$ (siehe Abschn. 3.2) qualitativ über die Farbe ermitteln. Ein Beispiel für inhomogene Dickenverteilung zeigt Abbildung 6.17. Unabhängig von dem Bewegungsmodus des Maskensystems (ungepulst oder gepulst) und der angelegten Spannung der Piezomotoren wurde bei einigen abgeschiedenen Linien die Maske nicht gleichmäßig sondern sprungartig bewegt. Dies wurde insbesondere bei der Verwendung von VA-Masken beobachtet (siehe z. B. Proben SL35–36, 46–48, 52 in Anh. A.2). Da die relativ dünnen, rauen VA-Masken ab etwa 400 $^{\circ}\text{C}$ weicher werden [186], wird vermutet, dass diese an Unebenheiten des Substrats verhakten. Im Gegensatz dazu waren die dickeren SiN-Masken bis 1000 $^{\circ}\text{C}$ ausgelegt, flacher und glatter. Daher ermöglichten sie so eher das Abscheiden regelmäßiger Linien (siehe Abb. 6.19).

Alle $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Strukturen wiesen außerdem eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Unschärfe ($b_{\text{S,max}} - b_{\text{S,min}}$) auf, wie am Beispiel der Proben SL41 und SL43 in Abbildung 6.20 zu sehen ist. Gründe dafür wurden bereits in Abschnitt 3.2 diskutiert. Da beide Proben

¹¹Mögliche Gründe werden im nächsten Absatz diskutiert.

Tabelle 6.3: Vergleich der gemessenen (L_M) und der erwarteten (L_E) Länge von sieben Linien. Die erwartete Länge hängt von der Schrittzahl und Schrittweite ab. Der relativ hohe Fehler resultiert hauptsächlich aus der Ungenauigkeit der Motorgeschwindigkeit. Die Länge der Strukturen wurde aus lichtmikroskopischen Aufnahmen herausgelesen. Der dazugehörige Fehler ist die Ablesungenauigkeit.

Probe	Länge		Abweichung $ L_M - L_E $ (μm)	rel. Abweichung $ L_M - L_E /L_E$ (%)
	L_E (μm)	L_M (μm)		
SL48, L1	1170 ± 150	1110 ± 30	60	5
SL48, L2	2000 ± 160	1790 ± 40	210	11
SL54, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	2230 ± 335	2110 ± 20	120	5
SL54, SrRuO_3	2290 ± 280	2320 ± 40	30	1
SL56, SrRuO_3	2230 ± 335	2080 ± 40	150	7
SL56, $\text{SrNb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$	2140 ± 270	2300 ± 20	160	7
SL57, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	2150 ± 290	2240 ± 40	90	4

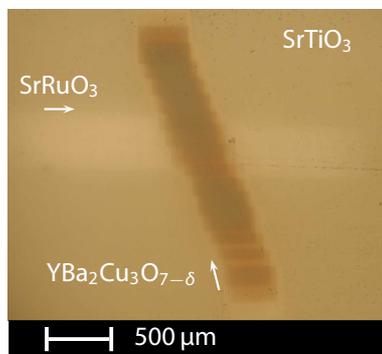


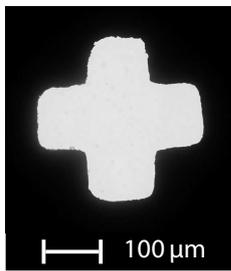
Abbildung 6.19: Lichtmikroskopische Aufnahme der Heterostruktur SL54, die mit der SiN-Maske Ma65 hergestellt wurde. Die Schreibrichtung beider Linien ist jeweils mit einem Pfeil angedeutet.

bei gleichem Druck und gleicher Temperatur durch die gleiche Maske hergestellt wurden, wird vermutet, dass insbesondere die Qualität der Maskenlagerung auf dem Substrat einen starken Einfluss auf die Unschärfe besaß. Bei den anderen Strukturmaterialien konnte auf Grund des geringen Farbkontrasts kein Unterschied zwischen dicken und dünnen Bereichen festgestellt werden (siehe z. B. SrRuO_3 in Abb. 6.19).

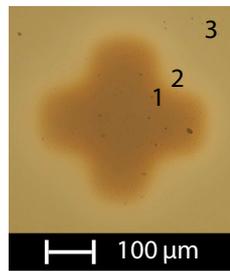
Der Höhenprofil der Strukturen wurde mit einem Profilometer an mehreren Stellen der folgenden Proben näher untersucht: SL24, SL41, SL43, SL47, SL48, SL54 und SL57. Am Beispiel der Probe SL24 wird ein typisch erhaltenes Profil (siehe Abb. 6.21) näher erläutert. Zum einen ist eine glockenförmige Dickenverteilung mit Ablagerungen¹² zu erkennen. Die aus rein geometrischer Betrachtung erwarteten Kanten (siehe Abschn. 3.2 und Abb. 3.7) treten nicht auf. Daraus kann man schließen, dass andere Effekte – wie Diffusionsphänomene oder Rückstreuung mit der Maske – vorhanden waren. Zum anderen kann aus Abbildung 6.21 die maximale Breite der Struktur, $b_{s,\text{max}}$, zu $600 \pm 50 \mu\text{m}$ herausgelesen werden. Dies entspricht einem Wachstum unter der Maske¹³ von etwa $235 \mu\text{m}$, oder anders ausgedrückt, die maxi-

¹²Die Ablagerungen werden im nächsten Abschnitt näher betrachtet.

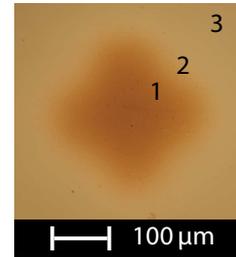
¹³Breite des Maskenlochs $\approx 130 \mu\text{m}$.



(a) Ma55a: Aufnahme im Gegenlicht



(b) Teil von SL41



(c) Teil von SL43

Abbildung 6.20: Lichtmikroskopische Aufnahmen (a) einer VA-Maske und (b,c) zweier durch diese Maske abgeschiedenen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Strukturen mit unterschiedlicher Schärfe. Die beiden Proben wurden jeweils bei gleichem Prozessdruck und gleicher Prozesstemperatur auf SrTiO_3 abgeschieden. 1: Bereich hoher Schichtdicke. 2: Bereich abnehmender Schichtdicke. 3: SrTiO_3 .

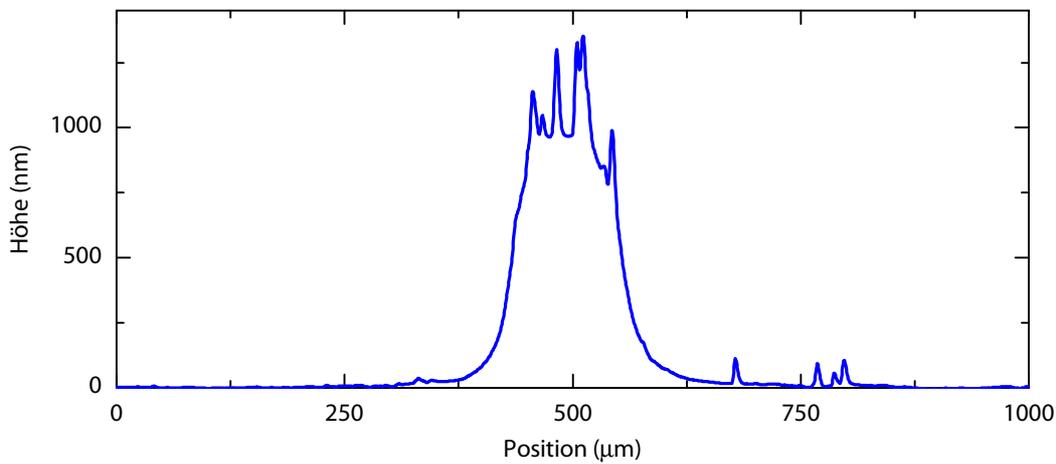


Abbildung 6.21: Höhenprofil der Struktur der Probe SL24. Durch Ablagerungen verursachte Peaks sind gut zu erkennen.

male Ausdehnung der Abscheidung ist knapp fünf mal so groß wie die Lochbreite. Bei den anderen Strukturen, die jedoch im gepulsten Schrittmodus geschrieben wurden, war die maximale Ausdehnung der Abscheidung etwa zwei bis drei mal so groß wie die Lochbreite. Des Weiteren wurde versucht, aus dem Profil der Probe SL24 die Unschärfe quantitativ zu bestimmen. Der Bereich der maximalen Dicke konnte nur mit einem relativ großen Fehler abgeschätzt werden: $b_{s,\min} = 60 \pm 30 \mu\text{m}$. Dies entspricht einer Unschärfe von etwa $540 \mu\text{m}$. Unter rein geometrischen Betrachtungen (Gleichungen (3.4) und (3.5)) würde damit der Abstand zwischen Maske und Substrat $l_{M-S} = 350 \pm 305 \mu\text{m}$ betragen. Dieser Wert ist jedoch nicht realistisch, da ein solcher Abstand hätte visuell wahrgenommen werden können. Das in Abschnitt 3.2 vorgestellte, rein geometrische Modell einer durch eine Maske abgeschiedenen Struktur ist somit nicht auf unsere hergestellten Strukturen anwendbar.

Mechanisches Versagen von SiN-Masken und Substraten

Im Gegensatz zu VA-Masken brachen fast alle verwendeten SiN-Masken nach einem oder zwei Abscheidungsprozessen. Abbildung 6.22 zeigt eine solche gebrochene Maske. Die Belastung durch das abgeschiedene Material wurde als Bruchursache ausgeschlossen, da die Abscheidungsstärke weniger als 1% der Maskendicke ausmachte. Dahingegen wurde vermutet, dass beim wiederholten Hoch- und Herunterklappen der Maskenhalterung auf die Substratoberfläche Stöße auftraten, die zu der Rissbildung führten.

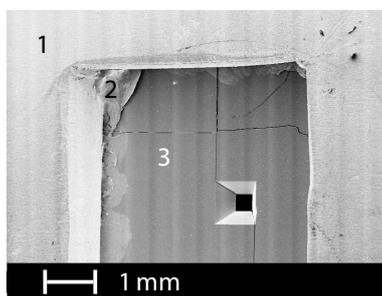
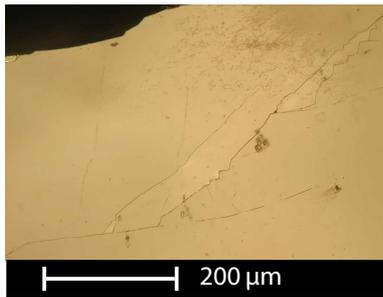


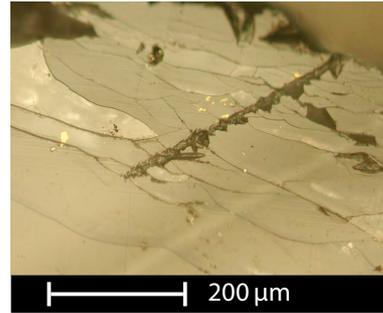
Abbildung 6.22: REM-Aufnahme der Maske Ma68 nach einem Abscheidungsprozess. Die aufgetretenen Risse sind gut zu erkennen.

- 1: Maskenhalterung.
- 2: Silberleitkleber.
- 3: SiN-Maske.

Weiterhin wurden bei 26 von 41 unter Lichtmikroskop untersuchten Proben eine Tendenz zur Rissbildung oder sogar zum Brechen des Substrates (SL46, SL50, SL58) beobachtet. Die Größe der Risse variierte von wenigen μm bis zu einigen mm. Zwei Beispiele extremer Rissbildung sind in Abbildung 6.23 zu erkennen. Die Rissbildung erfolgte meistens im Randbereich des Substrats. Bei einigen Proben (SL25, 29–31, 52, 57) traten die Risse auch nahe der Strukturen auf. Der Grund für die Entstehung der Risse in den SrTiO_3 -Substraten konnte nicht eindeutig einem Prozessparameter zugeordnet werden. Da SrTiO_3 spröde ist, wird jedoch vermutet, dass Reibkräfte zwischen bewegtem Maskensystem und Probenoberfläche zur Rissbildung besonders bei Kristalldefekten und rauen Substratkanten (auf Grund des Sägens) führten.



(a) SL51

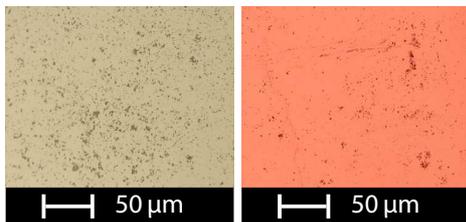


(b) SL55

Abbildung 6.23: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Rissen in SrTiO₃-Substraten nach einer Abscheidung durch (a) eine VA-Maske beziehungsweise (b) eine SiN-Maske.

Unerwünschte Ablagerungen

Unabhängig vom Maskenmaterial war jede im Lichtmikroskop untersuchte Substratoberfläche und jede der Probe zugewandte Maskenseite nach der Beschichtung mit unerwünschten Ablagerungen bedeckt (siehe Abb. 6.24). Ablagerungen unterschiedlicher Ausformung, Größe (Mikrometerbereich) und Anzahl wurden unabhängig davon, ob die Behandlung der Probe eine Abscheidung von Materialien beinhaltete oder nicht, beobachtet (siehe SL59 in Abb. 6.24 und SL49, SL50 im Anh. A.2).



(a) Teil des SrTiO₃ (b) Teil der Ma70

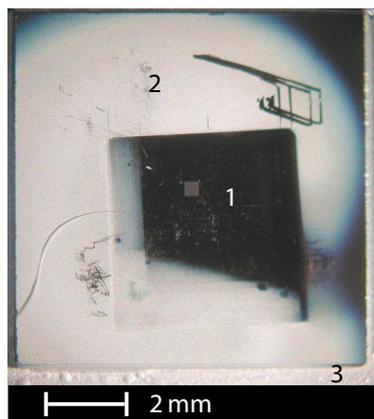
Abbildung 6.24: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Ablagerungen auf der Oberfläche der Probe SL59 und der ihr zugewandten Maskenseite.

Die Ablagerungen auf der *Substratoberfläche* waren sowohl stochastisch verteilt als auch entsprechend der Maskenbewegung orientiert. Bei manchen Proben ließ sich ein Teil dieser Ablagerungen durch Sprühen mit Stickstoff oder mechanischen Abrieb (z. B. mit Acetongetränktem Wattestäbchen) von der Oberfläche ablösen. Durch EDX-Messungen an drei Proben (SL21, SL43 und SL59) im Bereich der Ablagerungen wurden folgende Elemente detektiert: Fe, Ba, Cu, Y, Sr, Ti und Ag. Die Anwesenheit von Fe auf der Probe SL21 spricht für eine Ablösung von Partikeln aus der VA-Maske, dieses Ergebnis wurde jedoch nicht bei den anderen Proben reproduziert. Die Anwesenheit von Ba, Cu und Y bei den Proben SL21 und SL43 weist auf das Entstehen von Präzipitaten¹⁴ aus YBa₂Cu₃O_{7-δ} hin. Die detektierten Elemente Sr und Ti in den Ablagerungen der drei Proben sind mit hoher Wahrscheinlichkeit

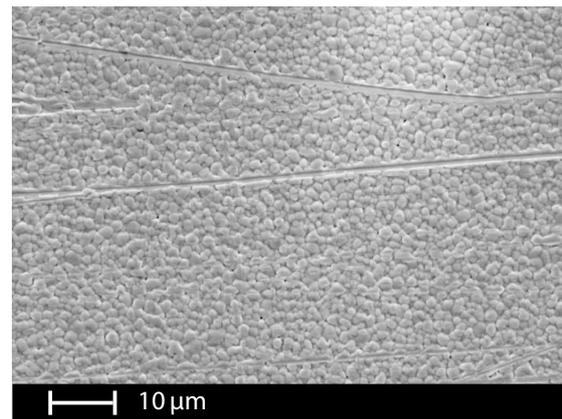
¹⁴Präzipitate sind Ablagerungen, die aus verschiedenen Phasen des Targetmaterials bestehen.

auf dominierende Signale des Substrats zurückzuführen. Die Anwesenheit von Silber wurde bei zwei (SL43, SL59) der drei Proben nachgewiesen.

Auf der der Probe zugewandten *Maskenseite* wurden zusätzlich zu den oben beschriebenen Ablagerungen auch flächige Beschichtungen beobachtet. Wurde eine Maske wie bei einem Strukturierungsvorgang jedoch ohne Materialabscheidung behandelt, trat dieser Effekt auch auf (siehe Abb. 6.25-a). An Stellen der hellen Fläche wurde durch EDX-Messungen zusätzlich zu den Werkstoffen der Masken Silber detektiert. Eine REM-Aufnahme einer solchen Stelle (Abb. 6.25-b) zeigt beispielsweise, dass sich die Morphologie von der einer reinen SiN-Maske (siehe Abb. 6.8-b) unterscheidet.



(a) Ma70



(b) Ag-Schicht

Abbildung 6.25: (a) Lichtmikroskopische Aufnahme der der Probe SL59 zugewandten Maskenseite (Ma70) nach einer Behandlung unter Abscheidungsbedingungen, jedoch ohne Materialabscheidung. Neben dem Bereich der Substratauflage (1) ist eine helle Beschichtung (2) zu erkennen. Bei (3) ist der Silberleitkleber zu sehen. (b) REM-Aufnahme des hellen Bereichs (2).

Eine ähnliche Ablagerung von Silber hat auch J. J. BROEKMAAT beobachtet, als er *in situ* AFM-Messungen an Proben, die mit Silberleitkleber befestigt waren, bei hohen Temperaturen durchführte [187]. Auch wenn sich die verwendeten Silberleitkleber in seinem und unserem Fall unterscheiden, wird von der gleichen Ursache der Ablagerungen ausgegangen: unter den vorherrschenden Depositionsbedingungen sublimierte der Silberleitkleber, der für das Befestigen von Maske und Substrat verwendet wurde. Der Silbernebel legte sich dann an Stellen der kühleren Maske ab, die nicht von dem Substrat abgedeckt waren. Durch die Maskenbewegung konnten weiterhin Silberablagerungen auf der Maske und Substrat verteilt werden.

Weiterhin wurden Ablagerungen auf den *Strukturen* beobachtet. EDX-Messungen solcher Ablagerungen waren nicht erfolgreich, da die darunter liegenden Materialien der Struktur zu viele Signale abgaben. Es wird davon ausgegangen, dass diese Ablagerungen sowohl vom Silberleitkleber als auch von *Droplets* und/oder Präzipitaten stammen. Das Entstehen von makroskopischen Ausscheidungen (*Droplets*) aus dem Target ist ein für PLD-Prozesse

bekanntes Phänomen und ist auf die sowohl thermische als auch mechanische Belastung der Targetoberfläche durch den Laserstrahl zurückzuführen [66,67,188]. Präzipitate können beim Beschichten mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ auftreten [124,172,189–191]. Dabei entstehen beispielsweise Ablagerungen aus Cu_2O , BaO , Y_2O_3 oder YCuO_2 durch die unterschiedliche Diffusivität von Ba, Cu und Y auf dem Substrat.

Aus den durchgeführten Untersuchungen wird vermutet, dass die meisten Ablagerungen auf der Substratoberfläche und der der Probe zugewandten Maskenseite aus Silber bestehen. Auf den Strukturoberflächen könnten zusätzlich *Droplets* und Präzipitate durch die hohe Anzahl der verwendeten Laserschüsse entstanden sein. Eine präzisere Aussage über die Entstehung und die Natur der beobachteten Ablagerungen würde jedoch weiteren Untersuchungen erfordern.

6.6 Topographie der Proben

Unstrukturierte Filme aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (F01), SrTiO_3 (F06) und Nb-dotiertem SrTiO_3 (F02, F03) sowie durch Masken hergestellte Mikrostrukturen (SL24, SL33, SL39–40, SL43–44, SL46–48, SL53 und SL60) und Heterostrukturen (SL54–58) wurden hinsichtlich ihrer Topographie mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht. Zusätzlich zu den im vorigen Abschnitt 6.5 beschriebenen Ablagerungen im Mikrometerbereich wurden auch bei der AFM-Analyse unerwünschte Ablagerungen beobachtet. Diese Ablagerungen im Nanometerbereich werden im Folgenden *outgrowths* genannt.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ auf SrTiO_3 und YSZ

Bei der Untersuchung der Topographie des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Films auf SrTiO_3 (F01) wurde ein Inselwachstum beobachtet (siehe Abb. 6.26). Die Inselgröße – in etwa 100–150 nm breit – und die Filmrauigkeit – etwa 1,5 % der Filmdicke¹⁵ – stimmen mit Werten aus der Literatur überein [191–193].

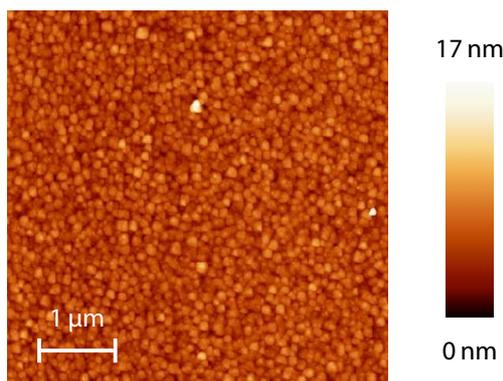


Abbildung 6.26: AFM-Aufnahme des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Films F01 auf SrTiO_3 . Der ermittelte RMS-Rauigkeitswert beträgt etwa 1,5 nm.

Bis auf zwei Proben, auf welchen keine definierte Topographie (SL24) oder nur *outgrowths*

¹⁵Filmdicke: $d = 100 \pm 20$ nm.

(SL40) zu erkennen waren, zeigte auch jede untersuchte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Struktur sowohl auf SrTiO_3 als auch auf YSZ Inselwachstum. Die Inseln waren im Allgemeinen zwischen 100 nm und 900 nm breit bei einem RMS-Rauigkeitswert zwischen etwa 1 nm und 30 nm. Dies wird am Beispiel der Proben SL44 und SL53 in Abbildung 6.27 gezeigt. Die Inseln sprechen für ein c -orientiertes Wachstum des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ auf YSZ sind außerdem zwei unterschiedliche *in-plane*-Orientierungen der Inseln, die etwa 45° zueinander stehen, zu erkennen (siehe Abb. 6.27-b).

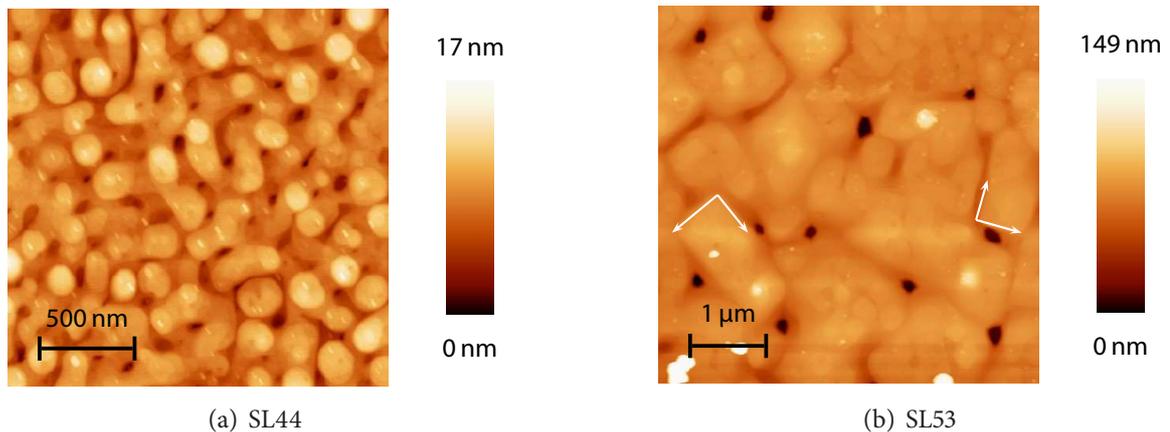


Abbildung 6.27: AFM-Aufnahmen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Strukturen, die (a) durch eine VA-Maske auf SrTiO_3 und (b) durch eine SiN-Maske auf YSZ hergestellt wurden. Die ermittelten RMS-Rauigkeitswerte sind etwa (a) 2,0 nm und (b) 13 nm. Im Fall von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ auf YSZ sind zwei *in-plane*-Orientierungen der Inseln zu erkennen (Pfeile).

Jedoch wird bei den Proben SL44, SL46, SL48 und SL60 festgestellt, dass die Topographie an verschiedenen Stellen einer Struktur variiert. Diese Tatsache wird exemplarisch anhand der Probe SL48 beschrieben. Probe SL48 wurde an neun Stellen, deren Positionen in Abbildung 6.28 eingezeichnet sind, im Rasterkraftmikroskop untersucht. Eine Änderung der Topographie wurde sowohl auf den Linien (Positionen 1, 2, 7, 8 und 9) als auch über die Breite der Struktur (Pos. 2–6) festgestellt. So variierte die Inselgröße von 200 ± 50 nm (Pos. 1) bis etwa 500 nm (Pos. 9) (vgl. Abb. 6.29-a,b). Bei Position 4 ist kein Inselwachstum mehr sondern nur eine kornartige Topographie zu erkennen (siehe Abb. 6.29-c). Ungefähr $120 \mu\text{m}$ von der optischen Grenze der Linie entfernt tritt bei Position 5 ein Grenzbereich mit letzten kornartigen Ablagerungen auf (siehe Abb. 6.29-d).

Die unterschiedliche Topographie auf einer Struktur kann hauptsächlich auf zwei Faktoren zurückgeführt werden. Zum einen wird ein starker Einfluss der Schichtdicke vermutet. Zum anderen führt eine hohe Anzahl an Laserschüssen auf das Target zu einer Änderung seiner Morphologie. Dies kann eine Veränderung des Schichtwachstums zur Folge haben [67, 188].

Bei den meisten Proben wurden zusätzlich *outgrowths* gefunden. Diese können in drei Klassen unterteilt werden:

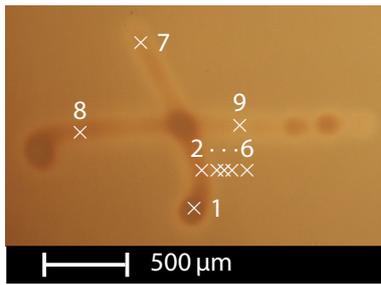
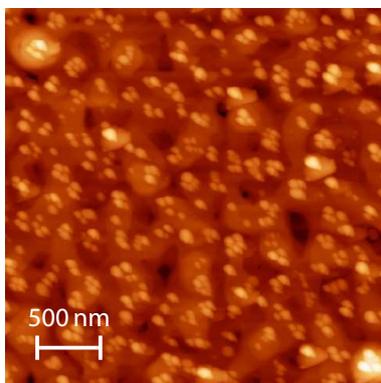
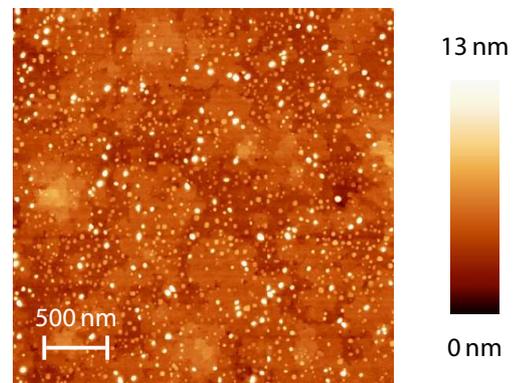


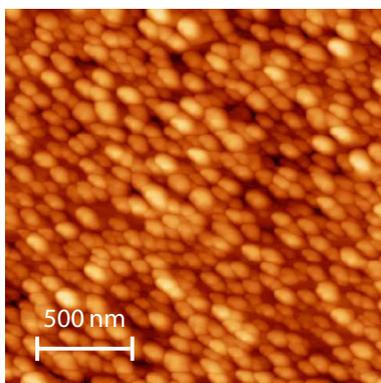
Abbildung 6.28: Lichtmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur SL48. Die mit Rasterkraftmikroskopie untersuchten Positionen sind mit 1 bis 9 eingezeichnet.



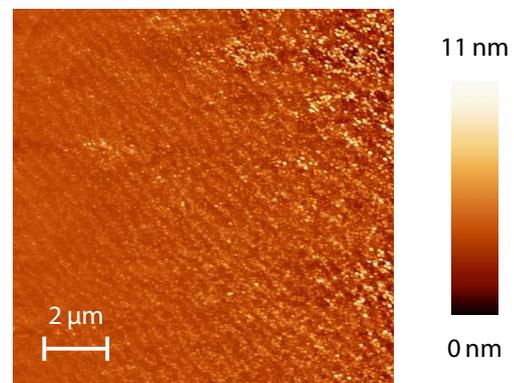
(a) Pos. 1



(b) Pos. 9



(c) Pos. 4



(d) Pos. 5

Abbildung 6.29: AFM-Aufnahmen des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Kreuzes SL48 an unterschiedlichen Positionen. Eine Tendenz zur Bildung von *outgrowths* wird beobachtet. Die ermittelten RMS-Rauigkeitswerte sind etwa (a) 5,1 nm, (b) 1,7 nm, (c) 3,4 nm und (d) 0,9 nm. Die Positionen 1–9 auf der Probe SL48 sind in [Abbildung 6.28](#) eingezeichnet.

- *Outgrowths* der ersten Klasse sind etwa 50–100 nm breit, 10 nm hoch und tendieren zur Clusterbildung (siehe Abb. 6.29-a). Diese *outgrowths* traten nur bei Beschichtungen durch VA-Masken (Proben SL33, SL39, SL43 und SL46–48) auf und wurden auf der Inseloberfläche oder in vorhandenen Vertiefungen der Proben gefunden.
- Eine zweite Klasse von *outgrowths* wurde bei den Proben SL39, SL40, SL46, SL48, SL53, SL57 und SL58 beobachtet. Sie ist dadurch gekennzeichnet, dass die *outgrowths* stochastisch verteilt sind (siehe Abb. 6.29-b).
- Eine dritte Klasse besteht aus rechteckigen *outgrowths*, die an je einer Stelle der Proben SL33, SL57 und SL58 gefunden wurden. Während bei der Probe SL33 diese *outgrowths* etwa 45° bezüglich der *a,b*-Inselrichtung orientiert sind (siehe Abb. 6.30-a), befanden sich auf den Proben SL57 und SL58 *outgrowths* in *a,b*-Inselrichtung (siehe Abb. 6.30-b).

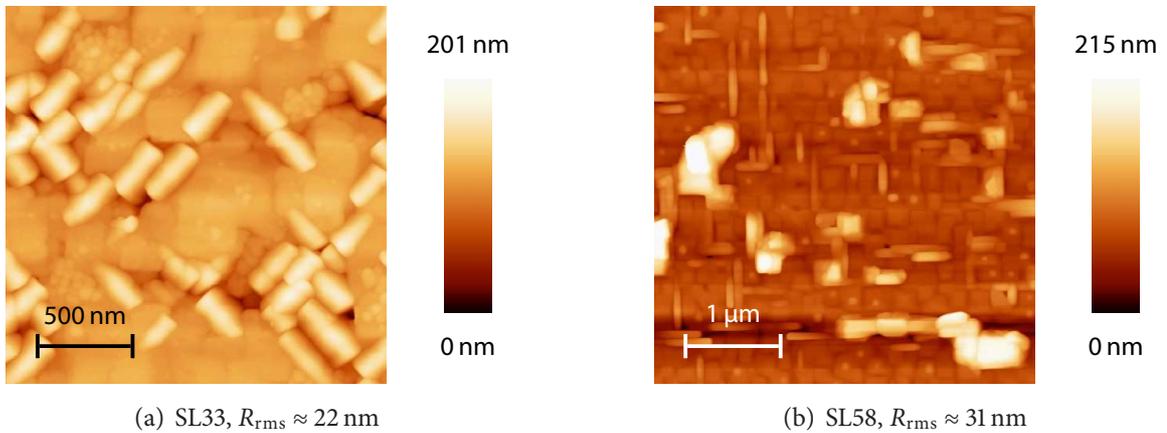


Abbildung 6.30: AFM-Aufnahmen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ als Teil der Mikrostruktur SL33 und der Heterostruktur SL58. Rechteckige *outgrowths* unterscheiden sich vom *c*-orientierten Wachstum.

Im Allgemeinen ist das Auftreten von *outgrowths* bei durch PLD-Verfahren hergestellten Schichten ein bekanntes Phänomen, über das schon ausführlich berichtet wurde. Ihr Auftreten hängt von den Depositionsparametern ab und ist Substrat- und Filmmaterial-spezifisch. Für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ werden in der Literatur hauptsächlich stöchiometrische *outgrowths* wie *a*-orientiertes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ und nicht-stöchiometrische *outgrowths* wie Präzipitate und *Droplets* erwähnt [189–191, 194, 195]. So könnten zum Beispiel die in Abbildung 6.30 gezeigten rechteckigen *outgrowths* sowohl Präzipitate von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ als auch *a*-orientiertes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sein.

SrRuO₃ auf SrTiO₃ (SL54)

Die Topographie von SrRuO_3 auf SrTiO_3 wurde an der Probe SL54 (siehe Abb. 6.31) untersucht. Eine eindeutige Übereinstimmung mit in der Literatur beschriebenen Topographien konnte nicht gefunden werden. Am ehesten ist die hier beobachtete Topographie auf

das *finger-like*-Wachstum [196] zurückzuführen. Der RMS-Wert der Rauigkeit ist mit etwa 1,9 nm vergleichbar mit dem der glatten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Mikrostrukturen auf SrTiO_3 .

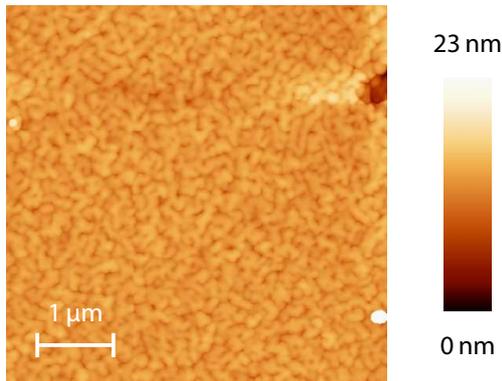


Abbildung 6.31: AFM-Aufnahme von SrRuO_3 als Teil der $\text{SrRuO}_3 / \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Heterostruktur SL54. Die Schichtrauigkeit beträgt $R_{\text{rms}} \approx 1,9$ nm.

$\text{SrNb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ auf SrTiO_3 und LaAlO_3

Eine kornartige Topographie wurde bei dem etwa 30 nm dicken¹⁶ SrTiO_3 -Films (F06) gefunden. In der AFM-Aufnahme in Abbildung 6.32-a sind Stufen zu erkennen, die sehr wahrscheinlich vom terminierten LaAlO_3 -Substrat stammen. Die Rauigkeit des Films beträgt etwa 1,0 nm.

Niob-dotiertes SrTiO_3 wächst auch kornförmig auf SrTiO_3 und LaAlO_3 auf. Die Heterostruktur SL56 (auf SrTiO_3 , siehe Abb. 6.32-b) und der Film F02 (auf terminiertem LaAlO_3) wurden unter gleichen Bedingungen mit beziehungsweise ohne SiN -Maske hergestellt. In beiden Fällen sind die Körner etwa 25 nm breit und 3 nm hoch. Der Rauigkeitswert beträgt jeweils $R_{\text{rms}} = 0,7 \pm 0,1$ nm. Da die Substrate der Proben SL56 und F02 verschieden waren, ist der Wachstumsmechanismus sowohl vom Substrat als auch von der Anwesenheit einer Maske unabhängig. Bei den Proben F03 und SL55 wurden der Sauerstoffdruck und die Temperatur verändert (siehe Tab. 6.2 und Anh. A.2). Die gemessene Korngröße variiert daraufhin zwischen 20 nm (F03) und 50 nm (SL55). Die Rauigkeit stieg auf etwa 1,2 nm (SL55).

Die beobachtete kornartige Topographie des undotierten und Nb-dotierten SrTiO_3 ist aus der Literatur bekannt [197–199].

p-i-n-Übergänge (SL57, SL58)

Die p-i-n-Übergänge SL57 und SL58 bestehen – wie in Abschnitt 6.4 beschrieben – aus LaAlO_3 , SrTiO_3 und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ auf einem terminierten SrTiO_3 -Substrat. Da bei der verwendeten Dicke sowohl LaAlO_3 als auch SrTiO_3 transparent sind, konnte nur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ im Lichtmikroskop erkannt und lokalisiert werden. Die AFM-Aufnahmen der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Struktur lieferten analog zu den vorher untersuchten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Strukturen ein Inselwachstum (siehe Abb. 6.33).

¹⁶Die Schichtdicke wurde mit einer im Lehrstuhl bekannten Depositionsrate für SrTiO_3 abgeschätzt.

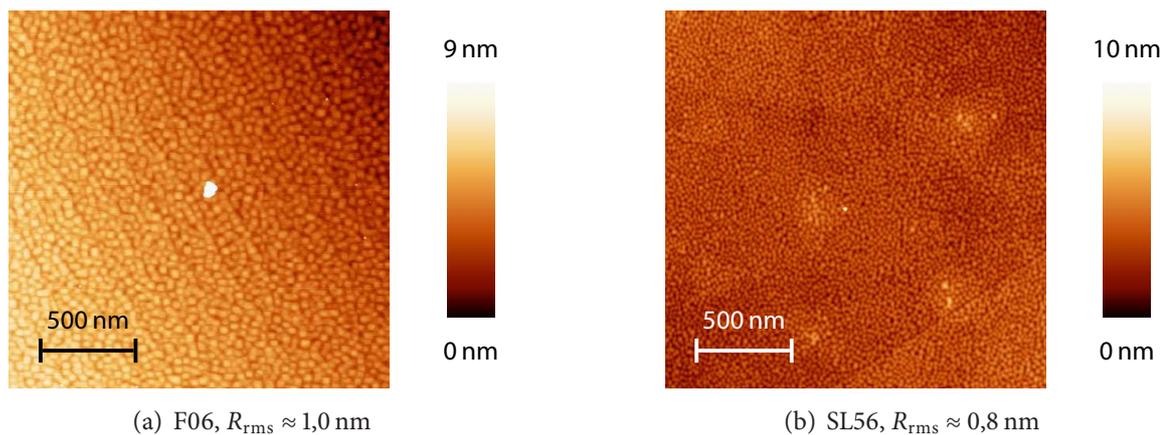
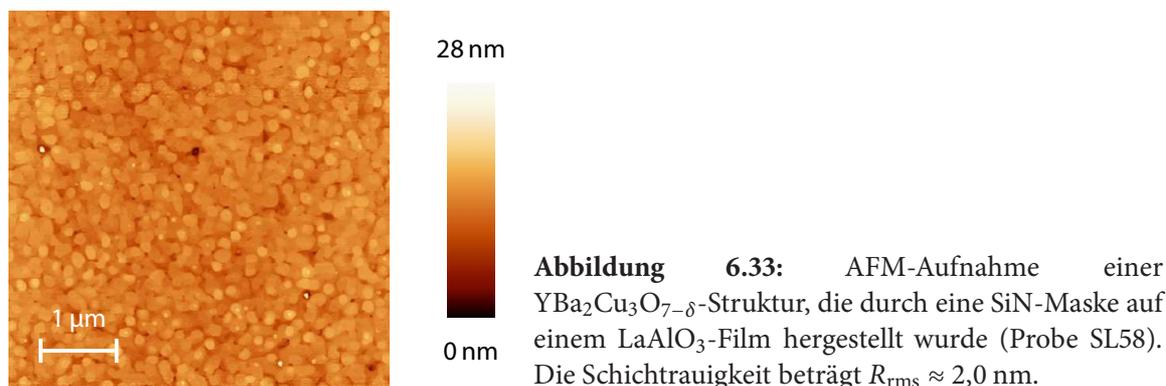


Abbildung 6.32: AFM-Aufnahmen vom (a) unstrukturierten SrTiO_3 -Film F06 auf terminiertem LaAlO_3 und (b) Nb-dotierten SrTiO_3 auf SrTiO_3 als Teil der Heterostruktur SL56. Bei F06 sind Stufen zu erkennen. Beide Proben weisen einen ähnlichen RMS-Rauigkeitswert auf.



Da LaAlO_3 auf die gesamte Substratoberfläche abgeschieden wurde, konnten Stellen gefunden werden, die mit Sicherheit nur aus LaAlO_3 bestanden. Der LaAlO_3 -Film wurde bei der Probe SL58 untersucht. In [Abbildung 6.34-a](#) ist die stufenweise Topographie gut zu erkennen. Die Stufen sind wie erwartet eine LaAlO_3 -Einheitszelle hoch (siehe [Abb. 6.34-b](#)). Dies spricht für ein Lage-für-Lage-Wachstum des LaAlO_3 auf terminiertem SrTiO_3 .

Um die Topographie der SrTiO_3 -Struktur zu bestimmen, wurden AFM-Bilder an verschiedenen Stellen im erwarteten SrTiO_3 -Bereich aufgenommen. [Abbildung 6.35](#) zeigt eine solche Stelle. Ein texturierter Hintergrund mit *outgrowths* ist zu erkennen. Dies deckt sich nicht mit der vorher beschriebenen kornartigen Topographie des SrTiO_3 -Films F06 auf terminiertem LaAlO_3 .

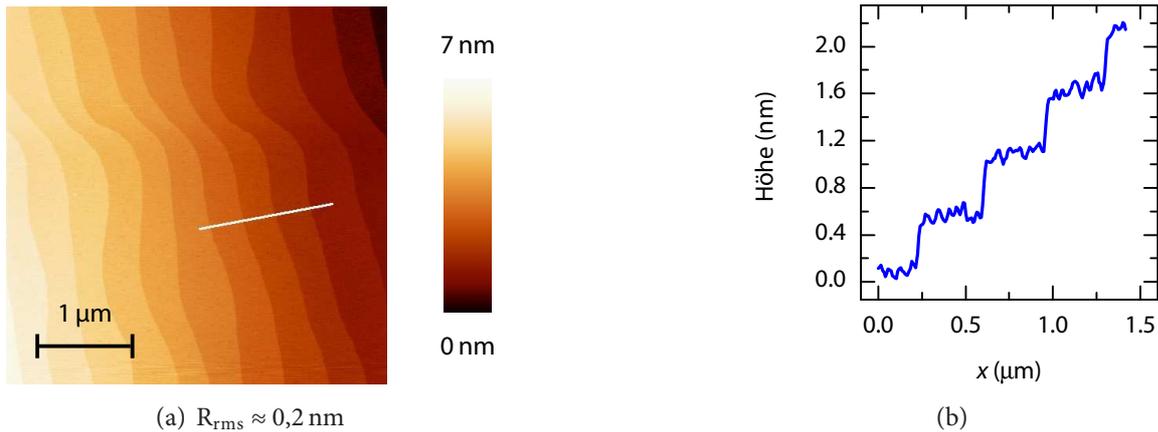


Abbildung 6.34: Topographische Untersuchung des vier Einheitszellen hohen LaAlO_3 -Films auf terminiertem SrTiO_3 (Probe SL58). (a) AFM-Aufnahme der Oberfläche. (b) Höhenprofil des LaAlO_3 -Films entlang der in (a) gezeichneten Linie. Die Stufen sind etwa eine LaAlO_3 -Einheitszelle hoch.

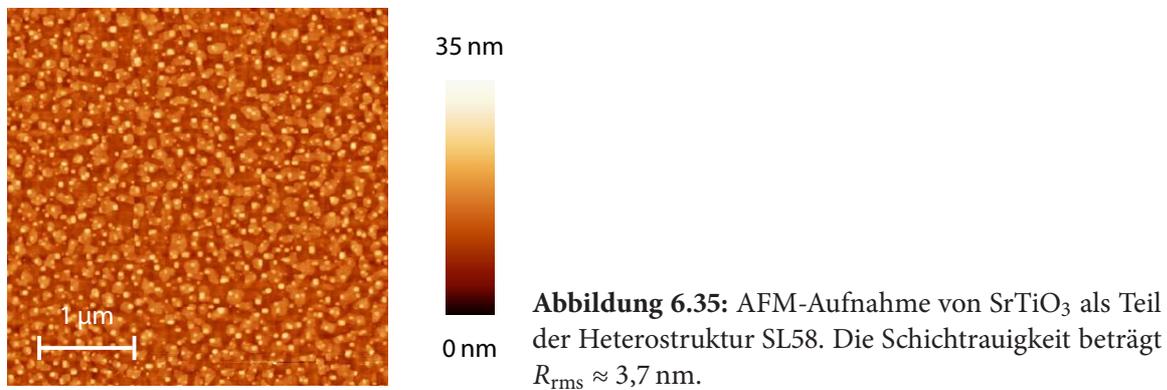


Abbildung 6.35: AFM-Aufnahme von SrTiO_3 als Teil der Heterostruktur SL58. Die Schichtrauigkeit beträgt $R_{\text{rms}} \approx 3,7$ nm.

6.7 Strukturelle Analyse der Mikrostrukturen

Da der Schwerpunkt dieser Arbeit auf $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ lag, wurden die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten ausführlich mittels Röntgenbeugung untersucht. Dabei wurden auch ϕ -Scans aufgenommen, um zu analysieren, ob die Schichten epitaktisch aufgewachsen wurden. Hierzu wurden ein $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Film (F01) und mehrere Mikrostrukturen (SL30, SL32, SL44, SL47, SL48), welche jeweils auf einem (001) SrTiO_3 -Substrat gewachsen wurden, untersucht.

Abbildung 6.36-a zeigt das Röntgendiffraktogramm der Probe SL47, welches repräsentativ für alle untersuchten Mikrostrukturen ist. Zum Vergleich ist in Abbildung 6.36-b das θ -2 θ -Röntgendiffraktogramm des Films F01 dargestellt. In beiden Diffraktogrammen sind ausschließlich Peaks der 00 l Familie des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ und des Substrats zu erkennen, was typisch für ein c -orientiertes Wachstum von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ auf (001) SrTiO_3 ist. Innerhalb der Auflösungsgrenze des Röntgendiffraktometers wurden keine zweite Phase und keine weiteren Orientierungen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ detektiert. Berechnungen des c -Achsenparameters aus den Diffraktogrammen ergaben für den Film $c = 11,66 \text{ \AA}$ und für die untersuchten Mi-

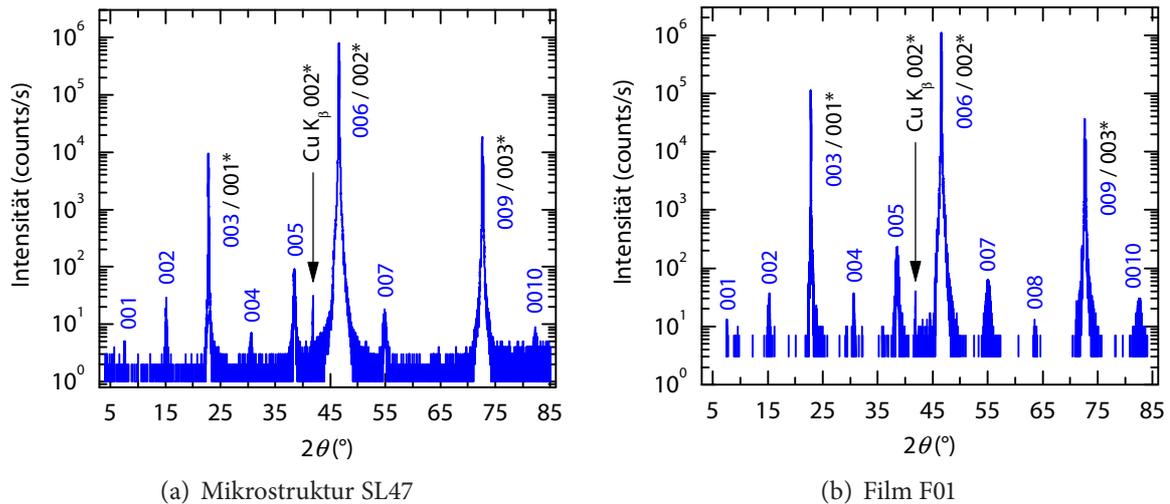


Abbildung 6.36: θ - 2θ -Röntgendiffraktogramme von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ auf (001) SrTiO_3 . Die Peaks des Substrats sind mit * gekennzeichnet. Innerhalb der Auflösungsgrenze des Röntgendiffraktometers ist keine zweite Phase oder Orientierung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ detektierbar.

krostrukturen $c = 11,66 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Diese c -Werte stimmen gut mit dem in der Literatur gefundenen Gitterparameter $c = 11,68 \text{ \AA}$ für die orthorhombische $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Phase überein (siehe Abschn. 4.2).

Die *in-plane*-Orientierung des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ bezüglich des (001) SrTiO_3 wurde durch ϕ -Scans der 110 SrTiO_3 - und 103 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Reflexe¹⁷ untersucht. Die Untersuchungen blieben jedoch erfolglos. Zum einen sind die Winkelwerte der untersuchten Ebenen sehr ähnlich (siehe Fußnote). Dies ist auf die perowskitische Kristallstruktur beider Materialien zurückzuführen. Zum anderen war das Volumen der Struktur gering im Vergleich zu dem des Substrats. Unter solchen Bedingungen reicht die Auflösung unseres Diffraktometers nicht, um beide Ebenen getrennt vermessen zu können.

Um trotzdem untersuchen zu können, ob Strukturen durch die Maske epitaktisch wachsen, wurde nach einem neuen Substratmaterial gesucht. Um das Problem der überlappenden Peaks zu vermeiden, sollte dieses nicht zur Materialklasse der Perowskite gehören. Das Substratmaterial sollte dennoch dafür bekannt sein, dass $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ darauf epitaktisch wächst. (001) YSZ und (001) MgO sind zwei solche Substrate mit kubischer Struktur [172, 200, 201]. Da MgO hygroskopisch ist [202] und einen relativ hohen Gitterfehlpassungsparameter ($|f| = 8,5\text{--}10,2\%$) zu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ besitzt, wurde für weitere Untersuchungen YSZ bevorzugt ($|f| \approx 6\%$, siehe Abschn. 4.4). Die Probe SL53 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / (001) YSZ) wurde speziell für Epitaxie-Untersuchungen hergestellt. Das θ - 2θ -Röntgendiffraktogramm wird in Abbildung 6.37 gezeigt. Wie bei allen untersuchten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / (001) SrTiO_3 -Proben

¹⁷Die Probe wurde bezüglich folgenden Ebenen ausgerichtet: (110) SrTiO_3 bei $2\theta = 32,4^\circ$, $\psi = 45^\circ$ für ϕ -Scans der 110 SrTiO_3 -Reflexe und (103) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ bei $2\theta = 32,8^\circ$, $\psi = 45,5^\circ$ für ϕ -Scans der 103 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Reflexe.

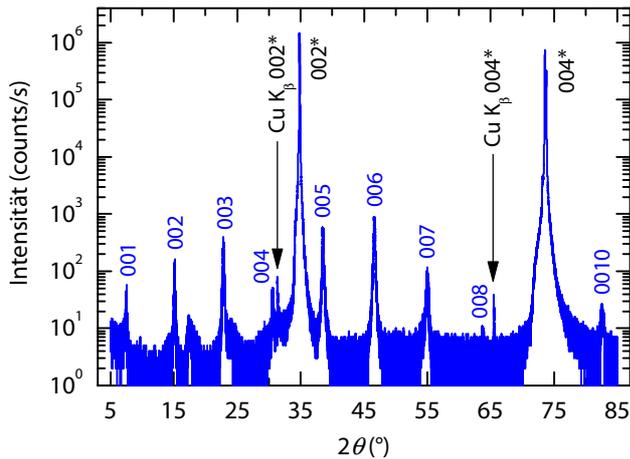


Abbildung 6.37: θ - 2θ -Röntgendiffraktogramm einer $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Struktur auf (001) YSZ (Probe SL53). Die Peaks des Substrats sind mit * gekennzeichnet. Innerhalb der Auflösungsgrenze des Röntgendiffraktometers ist keine zweite Phase oder Orientierung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ detektierbar.

sind auch bei SL53 nur Peaks der 00 l Familie des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ und des Substrats zu erkennen. Die Auswertung des Diagramms ergab einen Gitterparameter $c = 11,68 \text{ \AA}$. Das beweist, dass die (001)-Ebene des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ parallel zur (001)-Ebene des YSZ gewachsen ist.

Die *in-plane*-Orientierung des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ bezüglich des (001) YSZ wurde durch ϕ -Scans der 111 YSZ- und 103 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Reflexe¹⁸ analysiert. Da die Koordinaten der (103) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Ebene fast deckungsgleich mit denen der (013) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Ebene¹⁹ sind, konnten die beiden Ebenen mit unserem Diffraktometer nicht getrennt vermessen werden. Somit wurden beim ϕ -Scan in der (103)-Ebene zusätzlich die Reflexe der (013)-Ebene aufgenommen.

Auf Grund der kubischen Symmetrie des YSZ traten vier, um 90° getrennte Peaks auf (siehe Abb. 6.38-a). Beim ϕ -Scan der 103/013 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Reflexe wurden vier Peaks mit hoher Intensität (je $\Delta\phi = 90^\circ$) und vier Peaks geringerer Intensität (auch je $\Delta\phi = 90^\circ$) beobachtet, wobei die beiden Peakfamilien um 45° voneinander verschoben sind (siehe Abb. 6.38-b). Die *in-plane*-Komponente des Diffraktionsvektors, die parallel zur [100]-Richtung des (001) YSZ-Substrats ausgerichtet war, wurde als $\phi=0^\circ$ definiert. Von daher sprechen die vier Peaks mit hoher Intensität für ein Wachstum von [100] $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ parallel zur [110]-YSZ-Achse. Da im θ - 2θ -Röntgendiffraktogramm der Probe SL53 (siehe Abb. 6.37) keine weitere $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Phase identifiziert werden konnte, lassen sich die vier Peaks mit geringerer Intensität auf eine zweite *in-plane*-Orientierung ([110]) des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ bezüglich [110] YSZ zurückführen. Diese Annahme deckt sich mit den AFM-Untersuchungen an der Probe SL53, wo zwei unterschiedlich orientierte Inselgruppen gefunden wurden (siehe Abb. 6.27-b). Vorausgesetzt die Probe war flach²⁰ eingebaut, so ist die Intensität der Peaks im ϕ -Scan proportional zum Volumen der dazugehörigen Orientierung. Nach Abbildung 6.38-

¹⁸Die Probe wurde bezüglich folgenden Ebenen ausgerichtet: (111) YSZ bei $2\theta = 30,1^\circ$, $\psi = 54,7^\circ$ für ϕ -Scans der 111 YSZ-Reflexe und (103) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ bei $2\theta = 32,8^\circ$, $\psi = 45,5^\circ$ für ϕ -Scans der 103 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Reflexe.

¹⁹(013) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ bei $2\theta = 32,5^\circ$, $\psi = 45,1^\circ$.

²⁰Zur Definition des Begriffs *flach* siehe Anhang D.

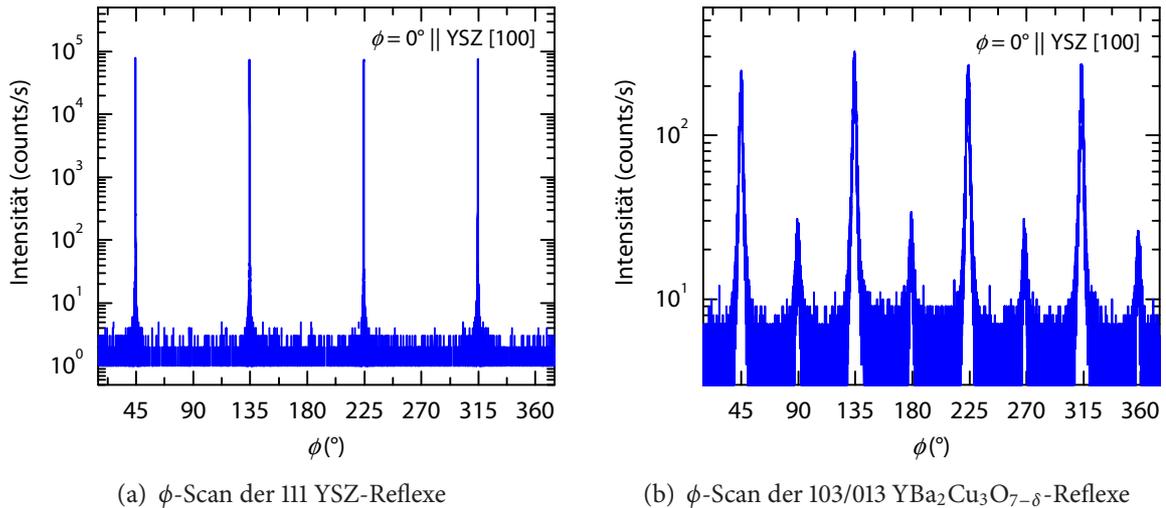


Abbildung 6.38: ϕ -Scans von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ auf (001) YSZ (Probe SL53). Die *in-plane*-Komponente des Diffraktionsvektors, die parallel zur [100]-Richtung des (001) YSZ-Substrats ausgerichtet war, wurde als $\phi=0^\circ$ definiert.

b ist somit zehn Mal so viel [100] orientiertes als [110] orientiertes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ bezüglich [110] YSZ gewachsen.

In Abschnitt 4.4 sind die auf [110] YSZ bezogenen Gitterfehlpassungsparameter für [100] $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ und [110] $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ auf etwa 6 % beziehungsweise 34 % beziffert worden. Demnach würde man nur [100] *in-plane*-orientiertes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ erwarten. Aus Anwendungen, zum Beispiel bei der Herstellung von Josephson-Kontakten, ist jedoch auch die [110]-Orientierung von epitaktisch gewachsenen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ auf (001) YSZ bekannt [203,204]. Ein entscheidender Parameter für das Auftreten der jeweiligen Orientierung war dabei die Abscheidungstemperatur. Die vorhandene [110]-Orientierung würde ich mit dem Wachstum von vier $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ - auf drei YSZ-Einheitszellen bei gleichzeitigem Auftreten von Gitterdefekten erklären. In diesem Fall wäre der Gitterfehlpassungsparameter nur noch etwa 0,13 % für [110] $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ || [110] YSZ.

Zusammenfassend wurde $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ wie folgt auf (001) YSZ gewachsen:

- (001) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ || (001) YSZ \Rightarrow *c*-orientiertes Wachstum von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$
- [100] $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ || [110] YSZ und
- [110] $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ || [110] YSZ.

Diese Daten beweisen, dass $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ auch bei Abscheidung durch eine Maske epitaktisch auf (001) YSZ wächst.

6.8 Ergebnisse der elektrischen Transportmessungen

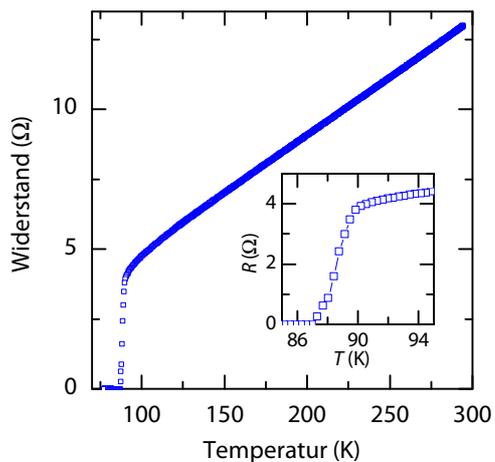
Die kritische Temperatur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ wurde am Film F01, an den Mikrostrukturen SL20, SL22, SL24–25, SL48 und an der Heterostruktur SL54 bestimmt. Bei den Heterostrukturen SL54 und SL55 wurde außerdem das temperaturabhängige Verhalten des elektrischen Widerstands von SrRuO_3 und Nb-dotiertem SrTiO_3 untersucht. Der spezifische elektrische Widerstand wurde ausschließlich bei der Probe F01 berechnet. Bei den Strukturen war dieser auf Grund der nicht genau messbaren Geometrie nicht exakt bestimmbar.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

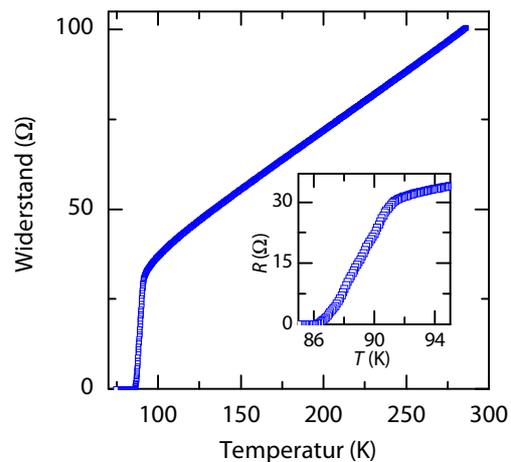
$R(T)$ -Messungen am $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Film F01 wurden mit den in Abbildung 4.21 dargestellten Kontaktanordnungen FKonf-1 bis FKonf-4, durchgeführt. Zuerst befanden sich die Kontakte etwas vom Rand der $5 \times 5 \text{ mm}^2$ Probe entfernt. Aus dieser Messreihe wurde die kritische Temperatur mit $T_c = 86 \pm 1 \text{ K}$ bestimmt (siehe Abb. 6.39-a). Nach dem Nassätzen für die Bestimmung der Filmdicke ($d = 100 \pm 20 \text{ nm}$) befanden sich die Kontakte am Rand des nun zu etwa $3 \times 3 \text{ mm}^2$ geätzten Films. Die so entstandene Kontaktkonfiguration entsprach einer Van-der-Pauw-Messanordnung, die für die Bestimmung des spezifischen elektrischen Filmwiderstands verwendet werden kann [205, 206]. Auf Grund eines ungewöhnlichen $R(T)$ -Verhaltens im T_c -Bereich (siehe Anh. E) wurde der spezifische elektrische Widerstand jedoch nur bei 290 K berechnet. Für Probe F01 beträgt dieser $434 \pm 94 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ und ist somit in guter Übereinstimmung mit Werten aus der Literatur [129, 207].

Die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Strukturen zeigen ähnlich wie der Film F01 ein supraleitendes Verhalten. Exemplarisch wird der $R(T)$ -Verlauf der Probe SL54 in Abbildung 6.39-b gezeigt. Bis auf Probe SL48 wurden bei allen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Strukturen T_c -Werte zwischen 85,6 K und 90,6 K gemessen. Diese T_c -Werte und die dazugehörigen Verläufe der $R(T)$ -Kurven stimmen sowohl mit denen der Probe F01 als auch mit denen aus der Literatur überein [78, 129, 208, 209]. Bei den Proben SL20, SL22, SL24 und SL25 tritt im Verlauf des elektrischen Widerstands zusätzlich zu dem Sprung bei T_c eine Schulter bei etwa 95 K auf (siehe Abb. E.2 im Anh. E). Diese Schulter ist womöglich auf ein nicht phasenreines Target zurückzuführen und wird im Anhang E näher diskutiert.

In Abschnitt 6.6 wurde bei den AFM-Untersuchungen der Probe SL48 festgestellt, dass sich die Topographie der beiden sich kreuzenden Linien unterscheidet. Die Transporteigenschaften dieser Probe wurden dementsprechend gründlicher untersucht. Beide Linien wurden zuerst jeweils in der Konfiguration SKonf-A gemessen. Die erhaltenen $R(T)$ -Kurven werden in Abbildung 6.40 gezeigt. In beiden Messkurven ist ein Fuß, das heißt ein langsames Verschwinden des elektrischen Widerstands mit sinkender Temperatur, zu erkennen. Bei der Linie 2 ist dieser Fuß weitaus stärker ausgeprägt, was zu einem niedrigeren Wert der kritischen Temperatur von $T_{c,L2} \approx 65 \text{ K}$ führt. Ein solcher Fuß ist auch bei den Proben SL20 und SL54 (siehe Abb. 6.39-b) vorhanden und für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten mit Sauerstoffmangel [210] oder enthaltenen Korngrenzen [211, 212] bekannt [213]. Des Weiteren wur-

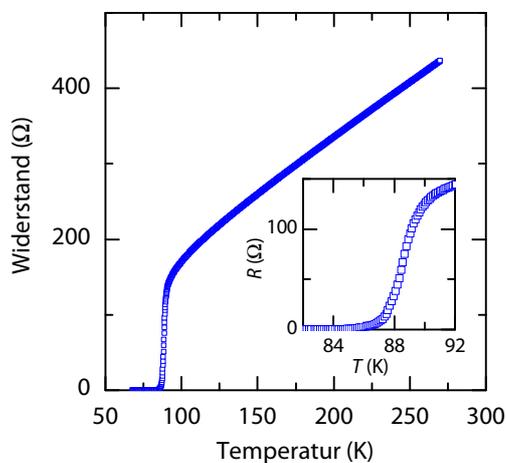


(a) Film F01, FKonf-2

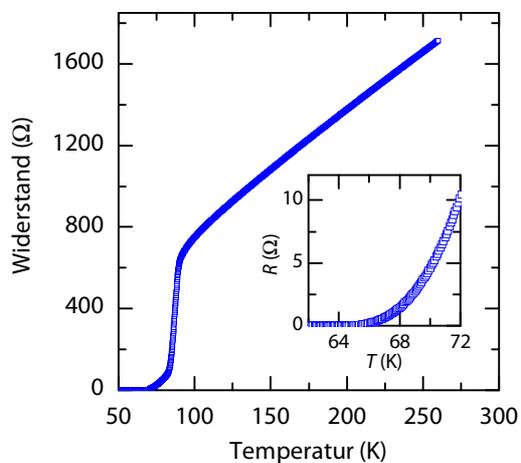


(b) Heterostruktur SL54, SKonf-A1

Abbildung 6.39: Ergebnisse der $R(T)$ -Messungen an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ auf SrTiO_3 . Im Einschub ist jeweils der Temperaturbereich um T_c vergrößert dargestellt.



(a) Linie 1, $T_c = 84,2$ K



(b) Linie 2, $T_c = 64,9$ K

Abbildung 6.40: Ergebnisse der $R(T)$ -Messungen an der Probe SL48 mit der Messkonfiguration (a) SKonf-A1 und (b) SKonf-A2. Im Einschub ist jeweils der Temperaturbereich um T_c vergrößert dargestellt. In beiden Messkurven ist ein Fuß zu erkennen, der bei Linie 2 stärker ausgeprägt ist.

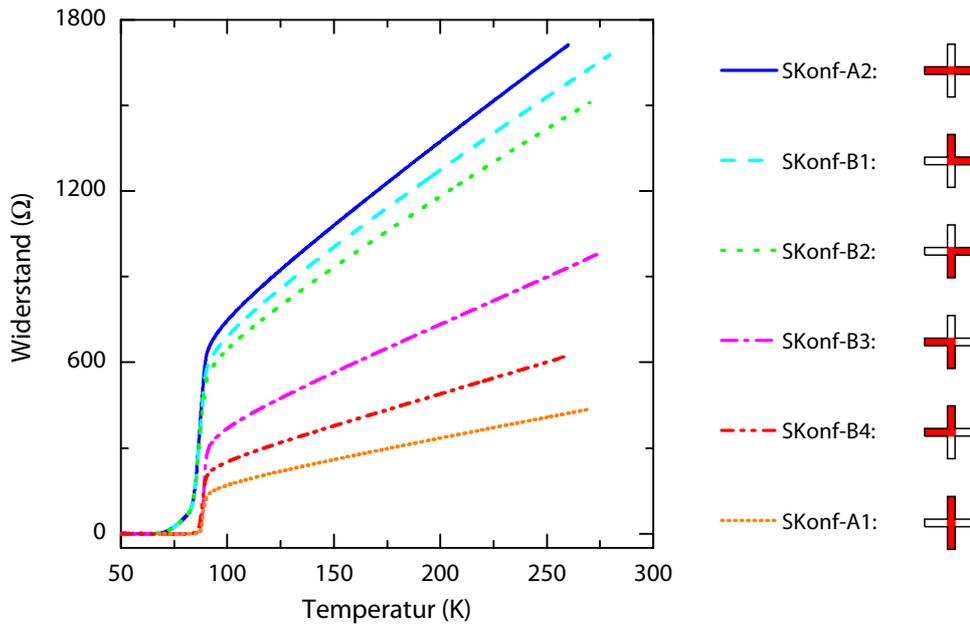


Abbildung 6.41: Ergebnisse der $R(T)$ -Messungen am $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Kreuz SL48 in sechs unterschiedlichen Messanordnungen. In Abhängigkeit der Messanordnung lassen sich die gemessenen $R(T)$ -Kurven in zwei Klassen einteilen (SKonf-A2, -B1, -B2 und SKonf-A1, -B3, -B4).

den die beiden Linien der Probe SL48 in den vier SKonf-B-Anordnungen vermessen. Dort zeigte sich, dass je zwei Quadranten einen ähnlichen T_c -Wert und $R(T)$ -Verlauf wie Linie 1 beziehungsweise Linie 2 aufwiesen (siehe Abb. 6.41). Folglich unterscheidet sich ein Schenkel der Linie 2 stark vom Rest des Kreuzes. Dies wird auch optisch (siehe Abb. 6.17) und im Rasterkraftmikroskop (siehe Abb. 6.29) beobachtet. Der eine Arm des Kreuzes besteht wahrscheinlich aus mehreren $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Phasen. Dies kann unter Umständen auf eine thermische und mechanische Belastung der Targetoberfläche durch viele Schüsse (≈ 20000) zurück geführt werden. Diese Belastungen können zur Änderung der Abscheiderate, Morphologie und Stöchiometrie der Struktur führen [67, 188].

SrRuO₃

Bei der Heterostruktur SL54 wurde zusätzlich zu der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Linie die SrRuO_3 -Linie gemessen. In Übereinstimmung mit der Beschreibung in Abschnitt 4.2 wurde ein metallisches Verhalten mit einem Knick bei $T = 148 \pm 6$ K beobachtet (siehe Abb. 6.42). Jedoch tritt bei $T = 89 \pm 2$ K ein zusätzlicher Knick auf, der auf den Einfluss von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ am Überlappungspunkt der Heterostruktur zurückzuführen ist. Bei der Heterostruktur SL55, die aus einer SrRuO_3 und einer $\text{SrNb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ -Linie besteht, wurde dieser zusätzliche Knick nicht gefunden (siehe Abb. 6.42). Statt dessen ist der Widerstandsverlauf der SrRuO_3 -Linie vergleichbar mit dem der SrRuO_3 -Filme, die im PLD-Verfahren hergestellt wurden (siehe Abb. 4.5). Der Knick tritt bei $T = 150 \pm 5$ K auf.

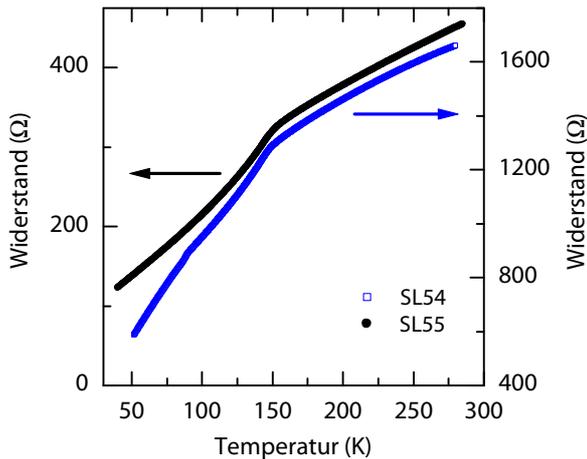


Abbildung 6.42: Ergebnisse der $R(T)$ -Messungen an den SrRuO_3 -Linien der Heterostrukturen SL54 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, SrRuO_3) und SL55 (SrRuO_3 , $\text{SrNb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$). Messkonfiguration: SKonf-A2.

$\text{Sr}(\text{Nb},\text{Ti})\text{O}_3$

Während bei der Heterostruktur SL55 die Linie aus SrRuO_3 ein metallisches Verhalten zeigt, konnte bei der Linie aus $\text{SrNb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ kein elektrischer Widerstand gemessen werden. Dies deutet auf einen elektrischen Widerstand größer als $10^8 \Omega$ (innerer Widerstand des Messgeräts) hin. Ein ähnliches Ergebnis wurde bei der $\text{SrNb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ -Linie der Heterostruktur SL56²¹ gefunden. Mit der verwendeten Dotierung von 0,05-Gewichtsprozent Niob wurde jedoch ein leitfähiges Verhalten erwartet [144, 214].

Infolgedessen wurden zusätzlich vier $\text{SrNb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ -Filme (F02 bis F05) bei unterschiedlichen Temperaturen, Hintergrunddrücken, Niob-Dotierungen und Abkühlprozessen hergestellt. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Die Filme zeigen wie zuvor die Linien keine graue Färbung, obwohl dies für eine leichte Nb-Dotierung zu erwarten ist (vgl. Abschn. 4.2). Der elektrische Widerstand der Proben F02, F04 und F05 bei Raumtemperatur war wieder größer als $10^8 \Omega$. Da F02 und SL56 bei gleichen Bedingungen gewachsen wurden, kann der Einfluss der Maske (Probe SL56) auf die Leitfähigkeit von Nb-dotiertem SrTiO_3 ausgeschlossen werden. Die nächsten Untersuchungen konzentrierten sich somit auf die Leitfähigkeit des Targets selbst.

Der elektrische Widerstand mehrerer Targets aus der gleichen Charge wurden mit der FKonf-Anordnung gemessen. Jedes vermessene Target war unabhängig von dem Dotierungswert und der Art der Kontaktierung (an der Oberfläche oder in der Tiefe) leitfähig. In Abbildung 6.43 werden jeweils der temperaturabhängige elektrische Bulkwiderstand eines 0,05 %- und 0,1 %-Niob-dotierten Targets gezeigt. Der elektrische Widerstand nimmt wie erwartet mit der Dotierung ab. Die beiden Verläufe stimmen mit den Ergebnissen von H.-M. CHRISTEN, der einen $\text{SrNb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ -Einkristall untersuchte, überein [214].

Aus den gewonnenen Ergebnissen werden nun mögliche Ursachen für die isolierende Eigenschaft der abgeschiedenen $\text{SrNb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ -Filme und -Strukturen diskutiert.

- Für die Herstellung leitfähiger $\text{SrNb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ -Filme werden in der Literatur Substrat-

²¹SL56 wurde im Vergleich zu SL55 bei niedrigerem Sauerstoffdruck gewachsen (siehe Anh. A.2).

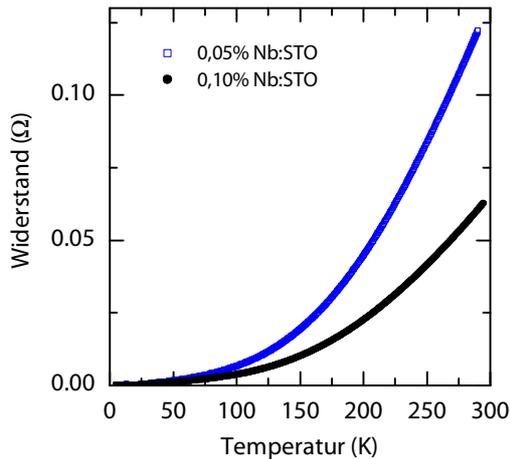


Abbildung 6.43: Ergebnisse der $R(T)$ -Messungen zweier SrTiO_3 -Substrate, die mit 0,05- beziehungsweise 0,1-Gewichtsprozent Niob dotiert sind. In beiden Fällen war die Geometrie der Substrate ($\approx 5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$) und der Kontaktflächen vergleichbar. Die Goldkontakte nach FKonf wurden in der Probentiefe hergestellt.

temperaturen im Bereich 840–1300 °C und niedrige Hintergründrücke im Bereich 10^{-6} mbar angegeben [169, 170]. In unserer Anlage waren jedoch nur Temperaturen bis maximal etwa 800 °C einstellbar.

- SrTiO_3 wird erst ab einer 0,05 prozentigen Niob-Dotierung leitend [214, 215]. Es ist nun denkbar, dass bei den verwendeten Herstellungsparametern und Substrat-Target-Anordnungen nur ein Teil des vom Target abgeschiedenen Niobs das Substrat erreicht. Eine Unterdotierung und somit eine isolierende Schicht wären das Resultat.
- Der elektrische Widerstand unserer Heterostrukturen und Filme wurde mit Kontakten, die sich auf der Probenoberfläche befanden, gemessen. $\text{SrNb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ formiert jedoch eine isolierende Oberfläche, wenn es einer Sauerstoffatmosphäre oberhalb etwa 500 K ausgesetzt wird [214, 216].

Auf Grund der aufgetretenen Schwierigkeiten bei der Herstellung von n-leitendem, Nb-dotiertem SrTiO_3 wurde entschieden, anstattdessen das n-leitende q2DEG einzusetzen.

SrTiO₃

Zwei SrTiO_3 -Filme (F06a, F06b) wurden gleichzeitig mit den in Tabelle 6.2 angegebenen Parametern gewachsen. Auf je einem Film wurden anschließend vier Goldkontaktflächen auf der Oberfläche beziehungsweise in der Probentiefe angebracht. Bei beiden Proben konnte kein elektrischer Widerstand gemessen werden, was darauf hinweist, dass der elektrische Widerstand der hergestellten SrTiO_3 -Filme größer $10^8 \Omega$ ist²². Da die SrTiO_3 -Strukturen der Proben SL57 und SL58 mit den gleichen Parametern hergestellt wurden, wird davon ausgegangen, dass auch diese isolierend sind.

²²Der innere Widerstand des Messgeräts beträgt $10^8 \Omega$.

6.9 Charakterisierung der p-i-n-Übergänge

Um die zwei p-i-n-Übergänge (Probe SL57 und SL58, Beschreibung in Abschnitt 6.4) hinsichtlich ihrer elektrischen Transporteigenschaften zu untersuchen, wurden das Elektronengas und die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Struktur entsprechend der Abbildung 6.44 über Goldflächen kontaktiert. Da das Elektronengas Photoleitfähigkeit zeigt, wurden die Proben vor den Messungen mindestens 24 Stunden lichtgeschützt im Kryostaten aufbewahrt.

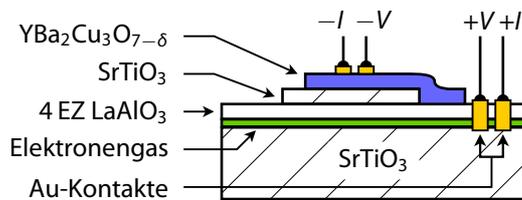


Abbildung 6.44: Schematische Darstellung der Kontaktanordnung zur Aufnahme von $V(I)$ -Kennlinien der Proben SL57 und SL58.

In Abbildung 6.45-a werden die bei Raumtemperatur gemessenen $V(I)$ -Kennlinien der beiden Proben verglichen²³. Beide Kennlinien ähneln in ihrem Verlauf denen von Dioden mit einer Durchlassrichtung (hier: $V < 0$) und einer Sperrrichtung (hier: $V > 0$). In Abbildung 6.45-b sind die $dI/dV(V)$ -Kennlinien der Proben SL57 und SL58 aufgetragen. Dabei ist anzumerken, dass die aufgetragenen Spannungswerte V den Potentialdifferenzen zwischen den zwei Spannungskontakten entsprechen. Während die $dI/dV(V)$ -Kennlinie der Probe SL57 durch Ableiten des $I(V)$ -Verlaufs berechnet wurde, wurde die $dI/dV(V)$ -Kennlinie der Probe SL58 direkt mit dem Nanovoltmeter-Messaufbau (siehe Abschn. 4.7) ermittelt²⁴. Bei etwa 1,25 V (SL57) und 0,46 V (SL58) tritt jeweils ein Peak mit etwa 0,2 μS beziehungsweise 1,6 μS auf. Die sowohl hinsichtlich ihrer Lage als auch Höhe unterschiedlichen Peaks der $dI/dV(V)$ -Kennlinien könnten auf die unterschiedliche Probengeometrie zurückgeführt werden.

Des Weiteren wurde die Temperaturabhängigkeit der Transporteigenschaften untersucht. Bei beiden Proben nahm mit fallender Temperatur der elektrische Widerstand zu. Das Diodenverhalten der Proben SL57 und SL58 blieb bis etwa 250 K beziehungsweise 70 K bestehen. Mit weiter fallender Temperatur traten Aufladungseffekte auf. Am Beispiel der Probe SL58 ist die Temperaturabhängigkeit der $V(I)$ -Kennlinien in Abbildung 6.46-a dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands ist in Sperrrichtung stärker als in Durchlassrichtung ausgeprägt.

Bei den Transportmessungen wurde zusätzlich der Einfluss der Photoleitfähigkeit analysiert. Je länger die Proben vor der Messung im Dunkeln aufbewahrt wurden, desto größer war der gemessene elektrische Widerstand (siehe Abb. 6.46-b). Im Gegensatz dazu verringerte sich der elektrische Widerstand bei Tageslicht und künstlichem Licht. Somit zeigten

²³Anmerkung: Um den Vergleich mit $dI/dV(V)$ -Kennlinien zu vereinfachen, werden alle $V(I)$ -Kennlinien über V aufgetragen.

²⁴Verwendete Parameter: $dI = 42 \text{ nA}$, $dt = 1000 \text{ ms}$, $\text{step} = 40 \text{ nA}$.

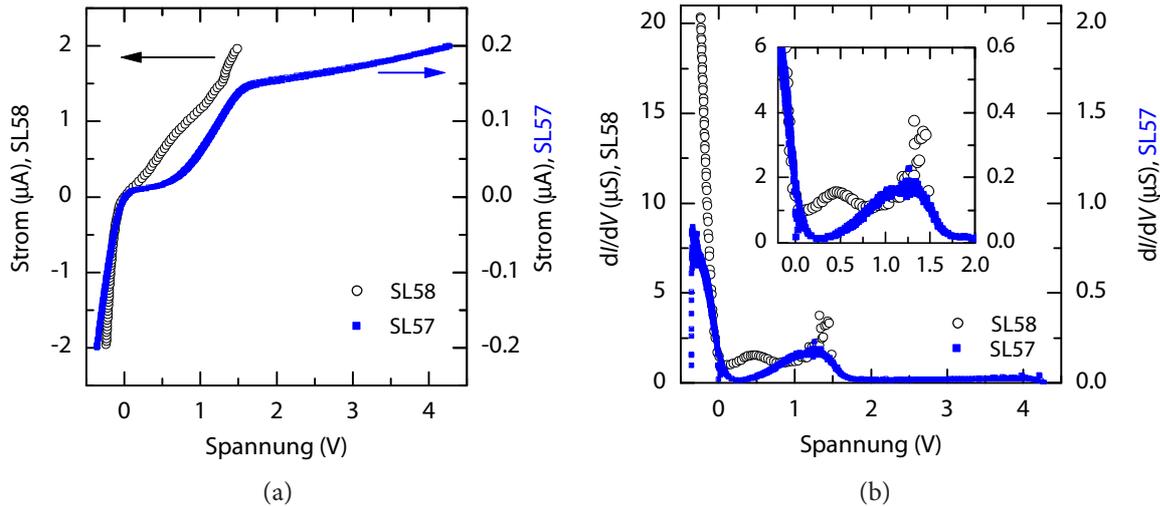


Abbildung 6.45: Gemessene (a) $I(V)$ - und (b) $dI/dV(V)$ -Kennlinien der Proben SL57 und SL58 bei Raumtemperatur. Die aufgetragenen Spannungswerte V entsprechen den Potentialdifferenzen zwischen den zwei Spannungskontakten (siehe Abb. 6.44).

beide Proben die für das Elektronengas typische Photoleitfähigkeit, welche in Sperrichtung größeren Einfluss als in Durchlassrichtung hat.

Die Form der Diodenkennlinie und insbesondere die Peaks in der $dI/dV(V)$ -Kennlinie sind noch nicht verstanden. Eine Hypothese ist, dass sehr dünnes, nicht sichtbares, unter die Maske gewachsenes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ in Berührung mit dem $+I$ -Kontakt (siehe Abb. 6.44) gekommen ist. Dies könnte zu einer unregelmäßigen Verteilung des Stroms und somit zu dem beobachteten Diodenverhalten führen. Um eine eventuelle Berührung des $+I$ -Kontakts mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ auszuschließen, wurde die Probe SL58 nochmals mit zwei weiteren Kontaktanordnungen vermessen, wobei sich die zwei neuen Kontaktpaare in größerer Entfernung zur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Struktur befanden. Jedoch wurden unabhängig von der Entfernung und der Positionierung dieser Kontakte ähnliche $V(I)$ -Kennlinien gemessen.

Damit rückt die Vermutung näher, dass ein Tunnelstrom zwischen dem Elektronengas und der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schicht mit verantwortlich für die beobachteten Transporteigenschaften sein könnte. Da dieser Tunnelstrom stark von der Zustandsdichte des Elektronengases an der Fermikante abhängig ist, könnte der Peak in der $dI/dV(V)$ -Kennlinie Hinweise auf die Quantisierung der Bandstruktur des Elektronengases oder der Zustandsdichte der beteiligten Orbitale geben. Zwei weitere Tatsachen bestärken das Vorhandensein eines Tunnelstroms. Erstens beträgt bei Raumtemperatur der aus der $V(I)$ -Kennlinie errechnete elektrische Widerstand der Probe SL57 etwa $10^6 \Omega$ bis $10^7 \Omega$. Bei dieser Probe, für welche die Geometrie bekannt ist, wurden die Widerstände des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ und des Elektronengases jedoch nur grob zu 40Ω beziehungsweise $10^5 \Omega$ abgeschätzt. Zweitens weist die oben beschriebene Photoleitfähigkeit der Proben auf die Existenz eines Tunnelstroms hin.

Um eine fundierte Aussage über die Ursache der beobachteten Peaks gewinnen zu kön-

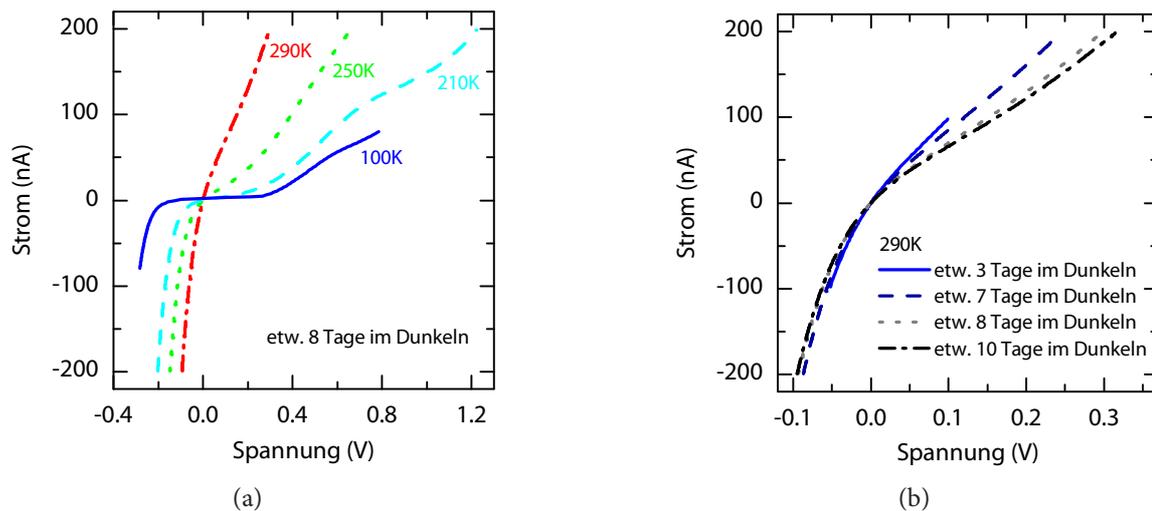


Abbildung 6.46: Gemessene $V(I)$ -Kennlinien der Probe SL58 (a) bei unterschiedlichen Temperaturen und (b) bei unterschiedlichen Aufbewahrungszeiten im Dunkeln.

nen, sind jedoch weitere Untersuchungen zur Bestimmung der Bandstruktur und Zustandsdichte des Elektronengases notwendig. Solche Untersuchungen werden zur Zeit an unserem Lehrstuhl mittels Rastertunnelmikroskopie durchgeführt²⁵.

Fazit

Die am Anfang dieses Kapitels gestellte Frage nach der Machbarkeit, komplexe Oxide epitaktisch mit gewünschter chemischer Zusammensetzung und den erforderlichen Eigenschaften mit einer dynamischen Variante der Lochmaskenlithographie herzustellen, kann unter Berücksichtigung unserer Ergebnisse bejaht werden.

²⁵Dissertation von M. BREITSCHAFT, in Vorbereitung.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

«Es könnte alles so einfach sein, isses aber nicht!»

Die Fantastischen Vier und Herbert Grönemeyer

Ziel dieser Arbeit war es, Strukturierungsverfahren zu finden, mit denen *in situ* dreidimensionale, epitaktische, oxidische Strukturen geschrieben werden können, wie sie beispielsweise für oxidische Bauelemente interessant sind. Dazu wurden zwei direkte Strukturierungsverfahren entwickelt und aufgebaut. Es wurde analysiert, inwieweit mit beiden Verfahren solche Strukturen herstellbar sind.

Im ersten Teil meiner Arbeit befasste ich mich mit der Planung, dem Aufbau und der Inbetriebnahme einer Anlage für eine maskenlose, berührungslose Strukturierung. Dazu wurden die Prinzipien der metallorganischen Aerosolabscheidung und des piezoelektrischen *drop-on-demand*-Inkjet-Verfahrens kombiniert angewandt. Zur Tropfenbildung kamen sowohl selbstgefertigte als auch kommerziell erhältliche Mikrodosierköpfe zum Einsatz. Die Anlage ermöglichte es, *in situ* unter definierten Partialdrücken und Temperaturen abzuscheiden. Nach unserer aktuellen Kenntnis wurde somit das *drop-on-demand*-Inkjetprinzip zum ersten Mal *in situ* eingesetzt, um oxidische Bauelemente herzustellen.

Mit dieser Anlage konnten mit einer DMF¹-basierten $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Lösung mehrere Linien geschrieben werden. Die Linien waren bis zu einem Millimeter breit und bis zu 10 mm lang. Visuelle Analysen zeigten, dass im aktuellen Aufbau die Linien nicht scharf definiert waren und die Tropfen bei Erreichen des Substrats noch Lösungsmittel enthielten. Dies hatte zur Folge, dass im Allgemeinen das abgeschiedene Material gegenüber mechanischen Belastungen anfällig war. Röntgendiffraktometrie-Daten zeigen darüber hinaus, dass das verwendete Oxid mehrphasig und nicht epitaktisch aufgewachsen ist.

Die folgenden Effekte sind für die noch bestehenden Schwierigkeiten verantwortlich. Mit der Anlage gelang es bisher nicht, Tropfen zuverlässig und reproduzierbar herzustellen. Der Hauptgrund dafür ist die Auslegung der Kammer für die anfangs favorisierte, DMF-basierte Lösung. Der Einsatz des DMF-beständigen PTFE in den Zuleitungen und Verbindungs-

¹DMF: Dimethylformamid.

stücken erschwerte das Abdichten des Befüllsystems. Teilweise wurden somit Luftblasen in die Lösung gesaugt und bis zum Mikrodosierkopf transportiert. Die Blasen verstopften entweder die Düse oder unterbrachen die Tropfenbildung. Luft einschleusen konnten auch dann entstehen, wenn sich der Druckunterschied zwischen Vorratsbehälter und Kammer schnell veränderte. Des Weiteren blieb in einigen Fällen eine Restmenge der Lösung an der Düsenaustrittsöffnung hängen und erschwerte eine saubere Tropfenbildung. Die zweite Schwierigkeit bestand in der Ablenkung der Tropfen durch Konvektion am beheizten Substrat. Eine gezielte Ablagerung von Material auf das Substrat wurde dadurch beeinträchtigt oder gar verhindert. Die dritte Schwierigkeit bestand darin, die Abscheidungsparameter – insbesondere den Düse-Substrat-Abstand, die Temperatur und den Druck – auf die Eigenschaften der Lösung – insbesondere auf ihre Brennbarkeit, Flüchtigkeit und Zusammensetzung – abzustimmen. Beispielsweise musste eine Temperatur gefunden werden, bei welcher sowohl ein epitaktisches Wachstum möglich als auch eine Brandgefahr des Lösungsmittels ausgeschlossen ist.

So zeigt sich am Ende, dass die Anlage in ihrem aktuellen Entwicklungsstand noch nicht alle Anforderungen optimal erfüllt, welche für einen zuverlässigen und reproduzierbaren Einsatz zum Schreiben von Oxiden notwendig sind. Mit den gewonnenen Erfahrungen schlage ich folgende Verbesserungen vor. Die Dichtigkeit des Befüllsystems könnte erhöht werden, indem ausschließlich Edelstahlrohre und -komponenten eingesetzt werden, auch wenn dadurch eine visuelle Kontrolle möglicher Luftblasen oder Verstopfungen nicht mehr gegeben ist. Das Problem der Konvektion könnte mit drei Ansätzen verringert werden. Erstens könnte ein gut wärmeleitendes Rohr über dem Substrat auf dem Heizer montiert werden. Somit würde der Bereich und das Ausmaß der Konvektion eingeschränkt werden. Zweitens würde bei geringeren Kammerdrücken (z. B. bei Hochvakuum) keine Konvektion mehr auftreten. Für diesen Schritt müssten jedoch die Mikrodosierköpfe angepasst werden. Und drittens besteht die Möglichkeit, Einschnitte in die Flexibilität des Verfahrens zu akzeptieren und bei geringeren Temperaturen (im Idealfall bei Raumtemperatur) abzuschneiden. Erst danach würde die Probe in einer Sauerstoffatmosphäre getempert werden. Dies hat T. MOUGANIE [101] bereits erfolgreich mit einem TFA²-basierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Sol *ex situ* nachgewiesen. Zusätzlich würde bei geringerem Abscheidungsdruck und geringerer Abscheidungs-temperatur die Brandgefahr des Lösungsmittels herabgesetzt werden.

Im zweiten Teil meiner Arbeit habe ich mich mit der dynamischen, PLD-basierten Lochmaskenlithographie beschäftigt. Das entwickelte Verfahren unterscheidet sich von einem konventionellen PLD-Prozess dadurch, dass sich ein bewegliches Maskensystem zwischen Plasmakule und Substrat befindet.

Mit der entwickelten dynamischen Lochmaskenlithographie konnten erfolgreich Strukturen aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, SrRuO_3 , SrTiO_3 und $\text{SrNb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ geschrieben werden. Hierbei

²TFA: Trifluoroacetic Acid.

konnten sowohl die Abmessungen der hergestellten Strukturen – zwischen etwa 10 μm und 2 mm – als auch ihre Geometrie (Kreuze, Linien, Mäander, Punkte) definiert variiert werden. Durch die Kombination unterschiedlicher Materialien konnten sogar funktionelle Heterostrukturen – zum Beispiel p-i-n-Übergänge – realisiert werden.

Die untersuchten Strukturen zeigten im Allgemeinen ähnliche topographische, strukturelle und elektrische Eigenschaften wie für Referenzzwecke hergestellte Filme. Des Weiteren wurde insbesondere für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Strukturen eine gute Übereinstimmung der Rauigkeitswerte, c -Achsenparameterwerte und kritischen Temperaturen mit Werten aus der Literatur gefunden. Aufgetretene Abweichungen werden vorwiegend auf die lange Depositionszeit und auf die hohe Anzahl der Laserschüsse auf die Targetoberfläche, weniger auf die Anwesenheit der Masken selbst, zurückgeführt. Es wird jedoch vermutet, dass die wiederholt gefundenen *outgrowths* und unerwünschten Ablagerungen teilweise auch durch die Masken, insbesondere durch VA-Masken, verursacht wurden. Verunreinigungen und Risse auf der Probenoberfläche wurden jedoch unabhängig vom Maskenmaterial beobachtet. Lichtmikroskopische und EDX-Untersuchungen legen die Vermutung nahe, dass die Verunreinigungen vorwiegend vom verwendeten Silberleitkleber herrühren.

Es ist gelungen, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ durch eine Maske epitaktisch auf einem (001) YSZ-Substrat zu wachsen. Das epitaktische Wachstum von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ auf (100) SrTiO_3 durch eine Maske konnte zwar auf Grund des geringen Volumens der Strukturen und apparativer Einschränkungen im ϕ -Scan nicht nachgewiesen werden. Doch weisen θ - 2θ -Röntgendiffraktogramme innerhalb der Auflösungsgrenze des Diffraktometers auf c -orientiertes Wachstum hin und sprechen, da keine zweite $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Phase oder -Orientierung nachgewiesen werden konnte, für ein epitaktisches Wachstum.

Im aktuellen Aufbau liegt die Maske direkt auf dem Substrat auf, was teilweise zu einem Verhaken der Maske mit der Probe führte. Zusammen mit der Ungenauigkeit der Motorbewegung von etwa 10 % liegt die aktuelle Positionierungsgenauigkeit des entwickelten Systems bei etwa 200 μm . Weiterhin begünstigte ein eventuell auftretendes Verkippen der Maskenhalterung ein Materialwachstum unter die Maske. Diffusions- und Rückstreuungphänomene, hervorgerufen durch hohe Prozesstemperaturen und Sauerstoffdrücke, lassen so maximale Ausweitungen der Strukturen zu, die zwei bis fünf mal der Breite des jeweiligen Maskenlochs betragen.

Aus den gewonnenen Erfahrungen und unter Berücksichtigung der von S. EGGER *et al.* [122] beziehungsweise M. A. F. VAN DEN BOOGART [217] entwickelten dynamischen Maskenverfahren schlage ich folgende Erweiterungen und Verbesserungen vor:

- Um die Reibungskräfte zwischen Maske und Substrat zu vermeiden, sollten beide plan-parallel in einem definierten Abstand voneinander positioniert werden. Somit würde erstens die Gefahr einer Verunreinigung der Probenoberfläche durch die Maske minimiert werden. Zweitens begünstigen reibungslose Bewegungen reproduzierbare Ergebnisse und kontinuierliche Strukturen. Drittens würde die Rissbildung der

Substrate vermutlich vermieden werden. Um die geometrische Ausbreitung zu minimieren, sollte der Abstand Maske-Substrat l_{M-S} jedoch möglichst klein sein. S. EGGER *et al.* realisierten ein solches dynamisches System mit $l_{M-S} < 1 \mu\text{m}$ [122].

- Der Einsatz eines Mehrachsentes [122] anstatt der hier verwendeten piezoelektrischen Motoren würde eine reproduzierbarere, nanometergenaue Positionierung des Maskensystems bezüglich des Substrats ermöglichen. Dank der ungekoppelten X - und Y -Bewegung könnten nun auch nicht gekrümmte, senkrecht zueinander stehende Strukturen geschrieben werden. Der Einsatz eines Mehrachsentes wurde auf Grund des hohen Aufwands bei den notwendigen Umbauarbeiten in der Anlage im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgesehen.
- Die erst spät identifizierten Ablagerungen aus Silberleitkleber könnten durch einen Wechsel des Klebstoffs vermieden werden. Folgende Kleber sind denkbar: modifizierter Platinium-Kleber [187], A500R Harz von Johnson Matthey Electronics [218] oder Cerastil-Kleber von Panacol-Elosol. Darüber hinaus könnte die Maske elektrostatisch befestigt werden [217].
- P. TE RIELE *et al.* [114,219] berichten über den starken Einfluss des Hintergrunddrucks auf die Kantenschärfe der Strukturen. Ich empfehle daher, auch in unserem Verfahren den Prozessdruck so zu optimieren, bis sowohl vollständig oxidierte als auch scharfe Strukturen erzielt werden.
- Um eine höhere Auflösung zu erreichen, wäre ein definierter gerichteter Materialfluss durch die Maske mit geringer kinetischer Energie vorteilhaft.

Vergleich beider Verfahren

Die beiden entwickelten Verfahren werden hinsichtlich unserer Zielsetzung in der nachfolgenden Tabelle 7.1 verglichen und bewertet.

Tabelle 7.1: Vergleich der erzielten Ergebnisse der beiden entwickelten *in situ*-Schreibverfahren.

Zielsetzung	Inkjet-Schreibverfahren	dynamische Lochmaskenlithographie
Schreiben von oxidischen Strukturen:	mehrphasige, oxidische Mikrostrukturen	Mikrostrukturen, Heterostrukturen und zwei Dioden aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, SrRuO_3 , SrTiO_3 , $\text{SrNb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$
hohe Freiheit und Flexibilität in der Strukturauswahl:	Linien, 200 μm bis 1 mm breit und bis 10 mm lang	Linien, Kreuze und mäanderförmige Strukturen, Mikrometer bis Millimeter-Bereich
hohe Reinheit der Grenzfläche:	noch nicht ausreichend	noch nicht ausreichend, jedoch besser als beim <i>ex situ</i> -Verfahren
Epitaxie:	nicht nachgewiesen	nachgewiesen
Übereinstimmung mit bekannten Eigenschaften:	nicht nachgewiesen	Topographie und elektrische Eigenschaften stimmen mit Ergebnissen aus der Literatur überein.
Hauptprobleme:	Verstopfen der Mikrodosierköpfe	Direkter Kontakt der Maske mit dem Substrat
	Einsatz einer DMF-basierten Lösung	Materialwachstum unter der Maske
	Ablenkung der Tropfen durch Konvektion	

Beide Verfahren eignen sich prinzipiell für das *in situ*-Schreiben oxidischer Strukturen. Derzeit ist in unserem Lehrstuhl die PLD-basierte Lochmaskenlithographie weiter entwickelt und vielversprechender als das Inkjet-Schreibverfahren. Trotzdem bleibt das maskenlose

Inkjet-Schreibverfahren eine hochinteressante Alternative, die weiter erforscht werden sollte. Nach der Umsetzung der oben beschriebenen Verbesserungsvorschläge und mit Rücksicht auf die Literatur der letzten Jahre halte ich es für möglich, mit dem hier entwickelten Inkjet-Schreibverfahren und der dynamischen Lochmaskenlithographie Auflösungen im zweistelligen Mikrometerbereich beziehungsweise Submikrometerbereich zu realisieren.

Beide Verfahren bieten die Möglichkeit, neue Materialkombinationen und neue Bauelement-Geometrien zu entwerfen und herzustellen, die nur schwer mit konventionellen Strukturierungsmethoden realisierbar wären. Dieses Potential wurde bereits mit dem in dieser Arbeit hergestellten p-i-n-Übergang aufgezeigt. Geht man diesen Weg weiter, rücken oxidische Bauelemente mit optimierten, wenn nicht sogar neuen Eigenschaften in greifbare Nähe.

Anhang

Anhang A

Herstellungparameter der Proben

A.1 Inkjet-Schreibverfahren

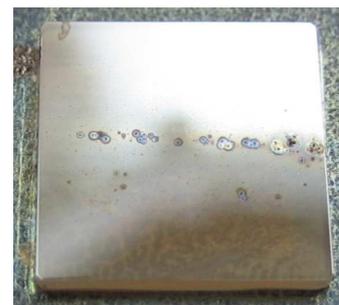
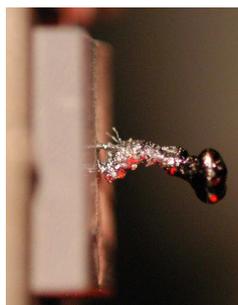
In der nachfolgenden Tabelle sind die Herstellungparameter und Photographien der Proben aufgelistet. Folgende Parameter sind in der Tabelle zu finden:

- a. *Probenname*: Die Proben sind mit IJ07, IJ08, ... bezeichnet.
- b. *Schicht- / Substratmaterial*: verwendete Abkürzungen: LCMO = $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Lösung. STO = $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ großes SrTiO_3 -Substrat.
- c. *Mikrodosierkopf*: Hier werden der Name des Mikrodosierkopfs (Pz1, Pz2, ...), der Durchmesser D der Austrittsöffnung und der Abstand $l_{\text{D-Pz}}$ zwischen Austrittsöffnung und Piezoröhrchens angegeben.
- d. *Abscheidungsparameter*: Als Abscheidungsparameter sind der Druck und die Temperatur angegeben. Wenn bekannt, wurde der Abstand $l_{\text{D-S}}$ zwischen der Austrittsöffnung der Düse und dem Substrat ergänzt. Falls die Abscheidungsparameter zwischen nacheinander geschriebenen Linien geändert wurden, werden diese mit L1, L2, ... gekennzeichnet.
- e. *Betriebsparameter der Mikrodosierköpfe*: Hier sind die am Piezoelement angelegte Spannung, Frequenz und Pulsdauer angegeben.

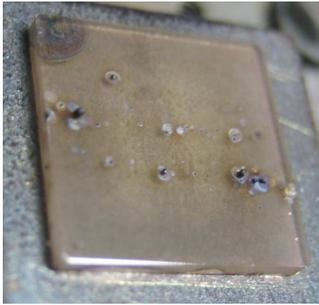
Anhang A Herstellungsparameter der Proben



a. Probenname:	IJ07	IJ08
b. Schicht- / Substratmaterial:	LCMO / STO	LCMO / STO
c. Mikrodosierkopf (Name):	Pz83	Pz6
D, l_{D-Pz} :	60 μm , —	60 μm , 5 mm
d. Abscheidungsparameter:	700 °C, 0,7 mbar, 50 mm	600 °C, Atmosphärendruck, —
e. Betriebsparameter des Mikro- dosierkopfs:	Herstellung ohne Piezoelement	72-84 V, 30 Hz, 40 μs
f. Anmerkungen:	Abscheidung mit kontinuierlichem Strahl. Ergebnis: Zwei durchgängige Linien.	Substrat wurde nicht bewegt.

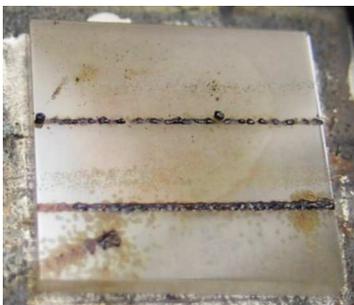


a. IJ10	IJ13	IJ15
b. LCMO / Kupferklotz	LCMO / STO	LCMO / STO
c. Pz14	Pz14	Pz28
50 μm , 3 mm	50 μm , 3 mm	40 μm , 8 mm
d. 600 °C, Atmosphärendruck, —	420 °C, Atmosphärendruck, 6 mm	L1: 430 °C, 620 mbar L2: 460 °C, 620 mbar L3: 490 °C, 620 mbar L4: 530 °C, 620 mbar L5: 600 °C, 620 mbar
e. 100 V, 90 Hz, 40 μs	73 V, 90 Hz, 40 μs	L1: 96 V, 85 Hz, 40 μs L2: 134 V, 80 Hz, 40 μs L3: 119 V, 90 Hz, 40 μs L4, L5: 120 V, 90 Hz, 40 μs
f. Substrat wurde nicht bewegt. Eine dreidimensionale Abscheidung hat sich gebildet.	Das Substrat wurde so bewegt, dass drei Linien entstanden. Einzelne, zerbrechliche 3D-Abscheidungen sind zu erkennen.	Nur L3 und einigen Ablagerungen von L4 sind zu erkennen.



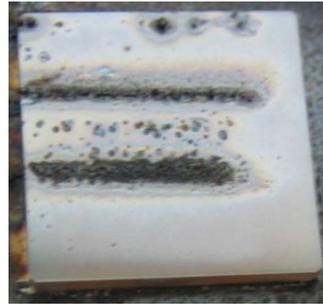
- a. IJ16
- b. LCMO / STO
- c. Pz30
80 μm , 9 mm
- d. L1: 460 °C, 600 mbar, 8 mm
L2: 500 °C, 600 mbar, 8 mm
L3: 520 °C, 600 mbar, 8 mm
- e. 89 V, 70 Hz, 40 μs

- f. Wie zuvor bei IJ13 und IJ15 ist auch hier das Material nicht gleichmäßig auf dem Substrat aufgebracht worden. L1 ist nicht zu erkennen.



- a. IJ22
- b. LCMO / STO
- c. Pz36
80 μm , 6 mm
- d. L1: 580 °C, 550 mbar, 6 mm
L2: 610 °C, 550 mbar, 6 mm
L3: $T \leq 300$ °C, 550 mbar, 6 mm

- e. 142 V, 60 Hz, 40 μs
- f. Wachstum mit Konvektionsschutz. L2 und L3 sind gut zu erkennen.



- IJ19
- LCMO / STO
- Pz44
60 μm , 5 mm
- L1: 490 °C, 590 mbar, 8 mm
L2: 510 °C, 590 mbar, 6 mm
L3: 520 °C, 590 mbar, 6 mm u. 12 mm
L4: 540 °C, 590 mbar, 6 mm
- L1: 90 V, 80 Hz, 40 μs
L2: 89,6 V, 80 Hz, 40 μs
L3: 89 V, 80 Hz, 40 μs ($l_{D-S}=6$ mm)
L3: 122 V, 80 Hz, 40 μs ($l_{D-S}=12$ mm)
L4: 130 V, 80 Hz, 40 μs

- Wachstum mit Konvektionsschutz. L2 und L3 sind gut zu erkennen. L4: sehr hell, schwer zu beobachten.



- IJ23
- LCMO / STO
- Pz36
80 μm , 6 mm
- L1: 610 °C, 250 mbar, 2–3 mm
L2: 640 °C, 270 mbar, 2–3 mm
L3: 660 °C, 270 mbar, 1–2 mm
L4: 700 °C, 270 mbar, 2–3 mm
L5: 710 °C, 590 mbar, 2–3 mm

- 142 V, 60 Hz, 40 μs
- Material hat sich an der Kupferhalterung des Mikrodosierkopfs statt auf dem Substrat abgelagert.

A.2 Lochmaskenlithographie

In dieser Arbeit wurden Filme, Mikrostrukturen aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ und Heterostrukturen hergestellt. Die Herstellungsparameter der Filme wurden bereits in Abschnitt 6.4 angegeben. Wie dabei erwähnt, wurde für die Herstellung der Nb-dotierten SrTiO_3 -Filme nicht nur der Standard-Abkühlprozess (DN) sondern auch ein schnellerer Abkühlprozess (DQ) angewandt. Die Parameter der beiden Abkühlprozesse sind in Abbildung A.1 zusammengefasst.

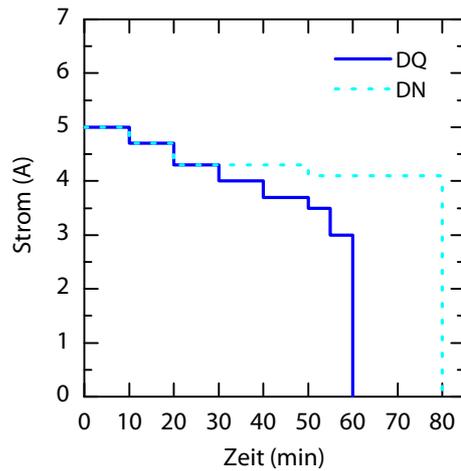


Abbildung A.1: Computer-gesteuerter Stromverlauf während eines schnellen (DQ) beziehungsweise standardmäßigen (DN) Abkühlprozesses.

Die Herstellungsparameter der Strukturen werden in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst. Ergänzt wird die Auflistung mit mikroskopischen Aufnahmen der gesamten Struktur oder eines Teils davon. Folgende Parameter sind in der Tabelle zu finden:

- a. *Probenname*: Die Proben sind mit SL20, SL21, ... bezeichnet.
- b. *Schicht- / Substratmaterial*: Die verwendeten Materialien sind mit Abkürzungen angegeben.
 - YBCO: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (zwei YBCO Targets, YBCO1 und YBCO2, wurden verwendet)
 - SRO: SrRuO_3
 - LAO: LaAlO_3
 - Nb:STO: 0,05% Nb-dotiertes SrTiO_3
 - YSZ: Y_2O_3 - ZrO_2
 - STO: SrTiO_3 (Standard-Substrate waren $5 \times 5 \text{ mm}^2$ SrTiO_3 -Substrate und sind in der Tabelle als STO bezeichnet. STO* bezeichnet die $10 \times 10 \text{ mm}^2$ große Substrate)
- c. *Heizprozess*: Da in den meisten Fällen keine kontinuierliche Temperaturkontrolle des Substrats möglich war, wird statt der Depositionstemperatur der maximal am Heizer

angelegte Strom angegeben. Folgende Relationen dienen zur Abschätzung der Temperatur bei einem Sauerstoffdruck von 0,25 mbar:

- 6,05 A $\rightarrow T \approx 740 - 750 \text{ }^\circ\text{C}$
- 6,10 A $\rightarrow T \approx 745 - 755 \text{ }^\circ\text{C}$
- 6,15 A $\rightarrow T \approx 750 - 760 \text{ }^\circ\text{C}$
- 6,20 A $\rightarrow T \approx 755 - 765 \text{ }^\circ\text{C}$

Außer bei der Herstellung des Elektronengas [49] verlief der Abkühlprozess entsprechend Diagramm 6.14.

Sauerstoffdruck: In der Tabelle ist der Sauerstoffdruck beim Hochheizen angegeben. Der Sauerstoffdruck beim Abkühlen betrug immer $p_{\text{O}_2} \approx 430 \text{ mbar}$.

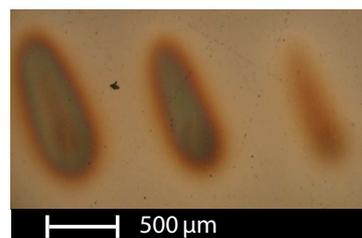
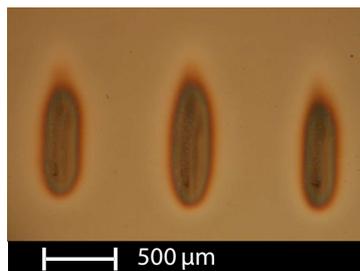
Laserparameter: Angegeben sind die Laserenergie in mJ und die Laserpulsfrequenz in Hz.

- d. *Maskensystem:* Die verwendeten Halterungen sind mit H1 ... H6 bezeichnet (siehe Abschnitt 6.3). Die VA- und SiN-Masken sind mit Ma23, Ma24, ... bezeichnet.
- e. *Maskenstruktur:* Hier sind Strukturen der Maske beschrieben.

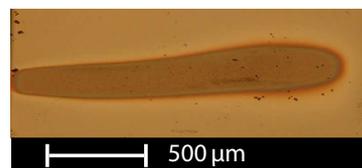
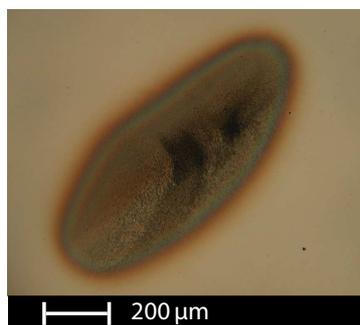
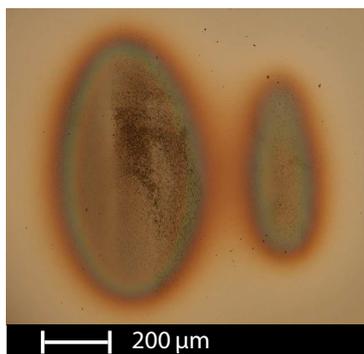
Bei der Herstellung der Proben wurden die Motoren wie folgt betrieben:

- Proben SL20–SL34: Antrieb nur mit Y-Motor im Biegemodus ($\pm 0,5 \text{ V}$)
- Ab Probe SL35: Einbau des zweiten Motors in X-Richtung
- Ab Probe SL37: Antrieb der Motoren im gepulsten Schrittmodus
 - * SL37 mit $\pm 0,45 \text{ V}$
 - * SL38 mit $\pm 0,75 \text{ V}$
 - * ab SL39 mit $\pm 1,65 \text{ V}$

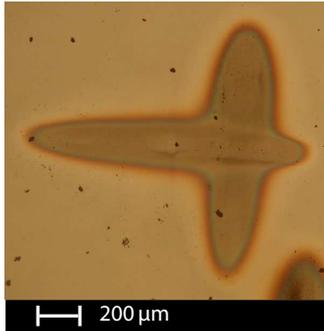
Anhang A Herstellungsparameter der Proben



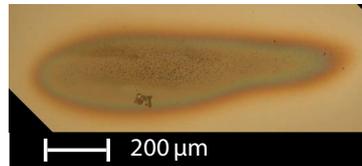
a. Probenname:	SL20	SL21
b. Schicht- / Substratmaterial:	YBCO1 / STO*	YBCO1 / STO*
c. Heizprozess, Sauerstoffdruck, Laserenergie, Laserpulsfrequenz:	6,05 A, 0,25 mbar, 750 mJ, 6 Hz	6,05 A, 0,25 mbar, 750 mJ, 8 Hz
d. Maskensystem d. h. Halterung, Maske:	H1, Ma23	H1, Ma23
e. Maskenstruktur:	2 Reihen von Strukturen mit jeweils 1 Quadrat und 3 Rechtecken (siehe Abb. A.2)	siehe SL20
f. Anmerkungen:	Das Maskensystem wurde jeweils 28 min gezogen und geschoben. Die Abbildung zeigt nur einen Ausschnitt.	Das Maskensystem wurde 42 min gezogen. Die Abbildung zeigt nur einen Ausschnitt.



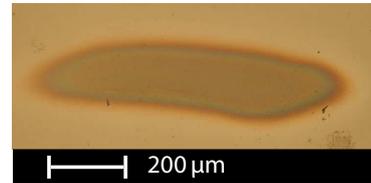
a. SL22	SL23	SL24
b. YBCO1 / STO*	YBCO1 / STO*	YBCO1 / STO
c. 6,05 A, 0,25 mbar, 750 mJ, 7 Hz	6,05 A, 0,25 mbar, 750 mJ, 7 Hz	6,05 A, 0,25 mbar, 750 mJ, 7 Hz
d. H1, Ma30	H1, Ma31	H1, Ma32
e. 1 Rechteck: $120 \times 310 \mu\text{m}^2$, 1 Quadrat: $95 \times 100 \mu\text{m}^2$	1 Rechteck: $160 \times 450 \mu\text{m}^2$	1 Rechteck: $130 \times 430 \mu\text{m}^2$
f. Das Maskensystem wurde 71 min gezogen.	Das Maskensystem wurde knapp 1 h gezogen.	Das Maskensystem wurde 71 min gezogen. Sehr scharfe Kanten sind zu erkennen.



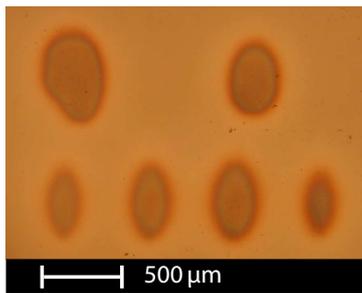
- a. SL25
- b. I: YBCO1 / STO, II: YBCO2 / STO
- c. I,II: 6,05 A, 0,25 mbar, 750 mJ, 7 Hz
- d. I,II: H1, Ma33
- e. 1 Rechteck: $110 \times 400 \mu\text{m}^2$
- f. Das Maskensystem wurde jeweils (I, II) 71 min gezogen. Zwischen I und II wurde die Probe *ex situ* um 90° gedreht.



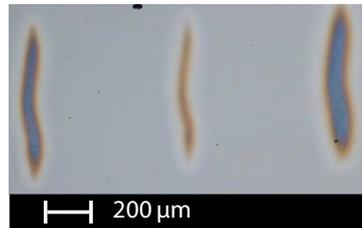
- a. SL26
- b. YBCO2 / STO
- c. 6,05 A, 0,25 mbar, 750 mJ, 7 Hz und 4 Hz
- d. H2, Ma37
- e. 1 Rechteck: $75 \times 260 \mu\text{m}^2$
- f. Das Maskensystem wurde 71 min bei 7 Hz und 33 min bei 4 Hz kontinuierlich gezogen. Durch die Frequenzänderung verjüngte sich die Struktur.



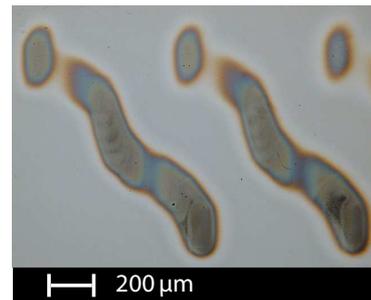
- a. SL28
- b. YBCO2 / STO
- c. 6,05 A, 0,25 mbar, 750 mJ, 7 Hz
- d. H2, Ma37
- e. siehe SL26 und SL27
- f. Das Maskensystem wurde 36 min gezogen.



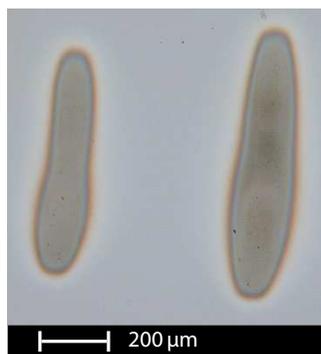
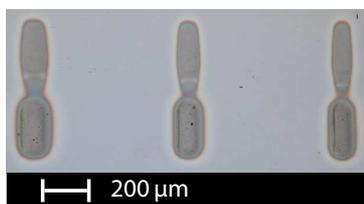
- a. SL29
- b. YBCO2 / STO*
- c. 6,05 A, 0,25 mbar, 750 mJ, 7 Hz
- d. H2, Ma34
- e. 13 unterschiedliche Strukturen (siehe Abb. 6.4)
- f. Das Maskensystem wurde 24 min gezogen. Die Maske ist wahrscheinlich hängen geblieben. Die Abbildung zeigt nur einen Ausschnitt.



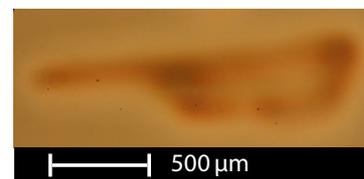
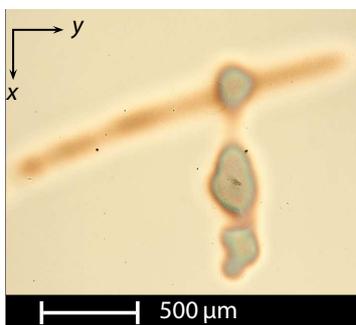
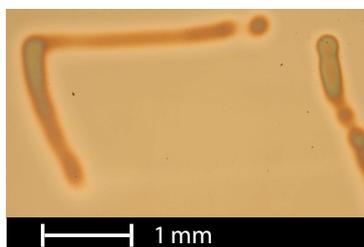
- a. SL30
- b. YBCO2 / STO*
- c. 6,05 A, 0,25 mbar, 750 mJ, 7 Hz
- d. H3, Ma39
- e. 8 Rechtecke unterschiedlicher Größe (siehe Abb. A.2)
- f. Das Maskensystem wurde 48 min gezogen, um 8 Linien unterschiedlicher Größe zu erzeugen. Die Abbildung zeigt nur einen Ausschnitt.



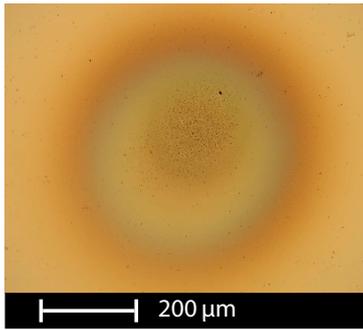
- a. SL31
- b. YBCO2 / STO*
- c. 6,05 A, 0,25 mbar, 750 mJ, 7 Hz
- d. H3, Ma39
- e. siehe SL30
- f. Das Maskensystem wurde 71 Minuten gezogen. Statt 8 Linien (wie SL30) sind 8 «Wellen» zu sehen. Dies spricht für ein Hängenbleiben der Maske. Die Abbildung zeigt nur einen Ausschnitt.



- | | | |
|---|---|--|
| <p>a. SL32</p> <p>b. YBCO₂/STO*</p> <p>c. 6,1 A, 0,25 mbar, 750 mJ, 7 Hz</p> <p>d. H3, Ma39</p> <p>e. siehe SL30 und SL31</p> <p>f. Gleiches Experiment wie bei SL30 jedoch anderes Aussehen der Linien. Die Abbildung zeigt nur einen Ausschnitt. Die mittige Verjüngung spricht für eine unregelmäßige Bewegung des Maskensystems.</p> | <p>SL33</p> <p>YBCO₂/2 STO</p> <p>6,1 A, 0,25 mbar, 750 mJ, 7 Hz</p> <p>H3, Ma45</p> <p>3 Rechtecke + 2 Quadrate + 1 Kreis (Teil: siehe Abb. 6.5)</p> <p>Die Maske wurde 48 min gezogen. 6 Linien (1,5 – 2,3 mm lang) wurden erwartet. Nur 5 Linien (950 nm bis 2,4 mm lang) wurden erzielt. Die Abbildung zeigt nur einen Ausschnitt.</p> | <p>SL34</p> <p>YBCO₂/2 STO</p> <p>6,1 A, 0,25 mbar, 750 mJ, 7 Hz</p> <p>H3, Ma45</p> <p>siehe SL33</p> <p>Gleiches Experiment wie bei SL33. 5 Linien (900 nm bis 2,2 mm lang) wurden erzielt. Die Abbildung zeigt nur einen Ausschnitt.</p> |
|---|---|--|



- | | | |
|--|--|--|
| <p>a. SL35</p> <p>b. YBCO₂/STO*</p> <p>c. 6,1 A, 0,25 mbar, 750 mJ, 3-10 Hz</p> <p>d. H3, Ma52b</p> <p>e. 1 Kreis: $D \approx 120\mu\text{m}$</p> <p>f. Das Maskensystem wurde rechteckförmig bewegt. Ergebnis: Parallelogramm mit teilweise diskontinuierlichen und inhomogenen Linien. Die Abbildung zeigt nur einen Ausschnitt.</p> | <p>SL36</p> <p>YBCO₂/STO*</p> <p>6,15 A, 0,25 mbar, 750 mJ, 7 Hz</p> <p>H3, Ma52b</p> <p>siehe SL35</p> <p>In Y-Richtung ist eine Linie zu erkennen. In X-Richtung ist das Maskensystem öfter hängen geblieben.</p> | <p>SL37</p> <p>YBCO₂/STO*</p> <p>6,15 A, 0,25 mbar, 750 mJ, 7 Hz</p> <p>H3, Ma52a</p> <p>1 Kreis: $D \approx 130\mu\text{m}$</p> <p>Eine «P»-Struktur wurde erwartet und realisiert.</p> |
|--|--|--|



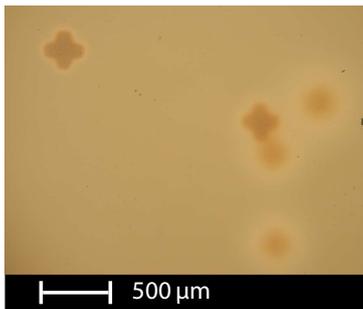
Sehr helle Strukturen,
schwer zu beobachten.

Sehr helle Strukturen,
schwer zu beobachten.

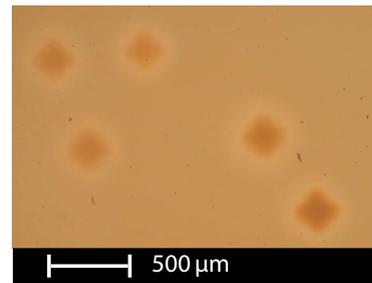
- a. SL38
- b. YBCO₂/STO
- c. 6,15 A, 0,25 mbar, 750 mJ, 7 Hz
- d. H3, Ma52a
- e. siehe SL37
- f. Ein Kreuz wurde erwartet, jedoch wurde nur ein Punkt erzielt. Die Maske ist hängen geblieben.

- SL39
- YBCO₂/SL38
- 6,15 A, 0,25 mbar, 750 mJ, 2-10 Hz
- H4, Ma54a
- 1 Kreis: $D \approx 110\mu\text{m}$
- Zu wenig Material wurde durch die Maske abgeschieden.

- SL40
- YBCO₂/STO*
- 6,1 A, 0,25 mbar, 750 mJ, 7 Hz
- H4, Ma54a
- siehe SL39
- Ähnliche Ergebnisse und Anmerkungen wie bei SL39.



Sehr helle Strukturen,
schwer zu beobachten.

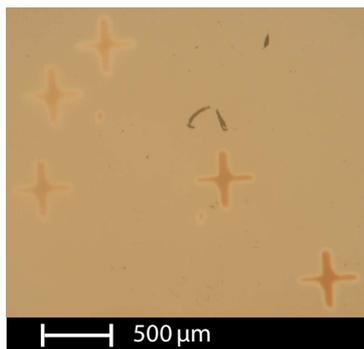


- a. SL41
- b. YBCO₂/STO*
- c. 6,15 A, 0,25 mbar, 750 mJ, 3-9 Hz
- d. H5, Ma55a
- e. 1 Kreuz (siehe Abb. 6.20-a)
- f. Anordnung von 13 Kreuzen, die mit unterschiedlicher Pulsfrequenz und Anzahl der Laserschüsse (400, 500, ... 1000) geschrieben wurden. Die Abbildung zeigt nur 5 Kreuze.

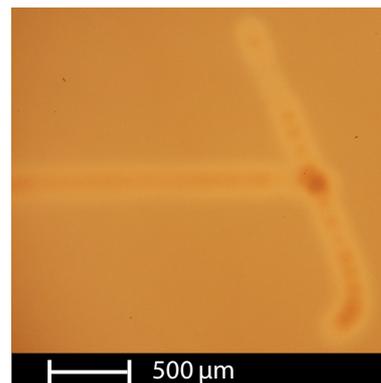
- SL42
- YBCO₂/SL41
- 6,15 A, 0,25 mbar, 750 mJ, 3-10 Hz
- H5, Ma55a
- siehe SL41
- Ähnliches Experiment wie bei SL41. Ergebnis: unscharfe, weiße Kreuze.

- SL43
- YBCO₂/STO*
- 6,15 A, 0,25 mbar, 750 mJ, 7 Hz
- H5, Ma55a
- siehe SL41 und SL42
- Anordnung von 7 unscharfen Kreuzen unterschiedlicher Dicke. Herstellung mit 400, 500, ... 1000 Laserschüssen. Die Maskenlagerung war nicht optimal. Die Abbildung zeigt nur einen Ausschnitt.

Anhang A Herstellungsparameter der Proben



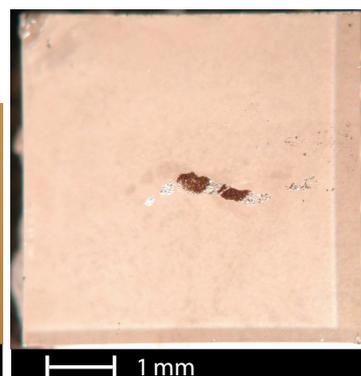
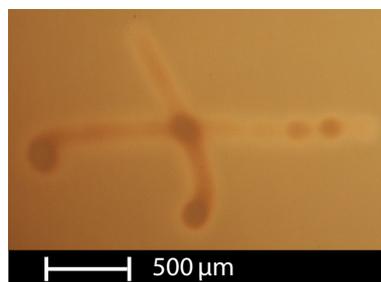
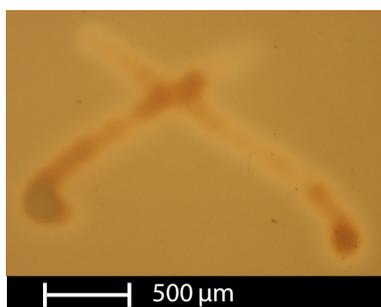
Sehr helle Strukturen,
schwer zu beobachten.



- a. SL44
b. YBCO₂ / STO*
c. 6,15 A, 0,25 mbar, 750 mJ, 7 Hz
d. H6, Ma56a
e. 1 Kreuz (siehe Abb. A.2)
f. Gleiches Verfahren wie bei SL43. Die Kanten der Strukturen sind schärfer als bei SL43. Gute Maskenlagerung. Die Abbildung zeigt nur einen Ausschnitt.

- SL45
YBCO₂ / STO*
6,15 A, 0,25 mbar, 750 mJ, 2-10 Hz
H6, Ma56a
siehe SL44
Maskenbewegung ähnlich wie bei SL43 und SL44. Anzahl der Laserschüsse: je 900. Pulsfrequenz: 2 Hz, 3 Hz, 5 Hz, 7 Hz, 8 Hz, 9 Hz und 10 Hz.

- SL46
YBCO₂ / STO
6,15 A, 0,25 mbar, 750 mJ, 7 Hz
H6, Ma54b
1 Kreis: $D \approx 130 \mu\text{m}$
Ein «H» wurde erwartet und erzielt. Die Abbildung zeigt nur einen Ausschnitt.

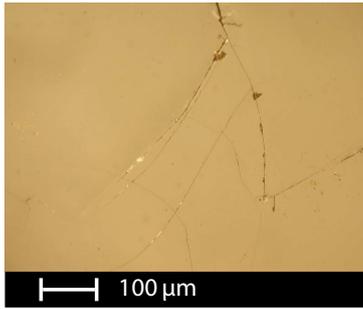


- a. SL47
b. YBCO₂ / STO
c. 6,15 A, 0,25 mbar, 750 mJ, 7 Hz
d. H6, Ma54b
e. siehe SL46
f. Ein Kreuz wurde erwartet und erzielt.

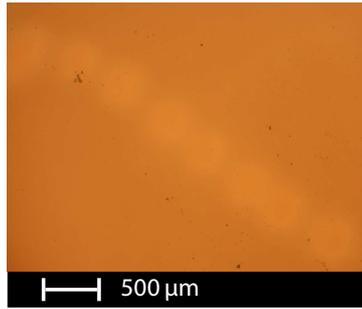
- SL48
YBCO₂ / STO
6,15 A, 0,25 mbar, 750 mJ, 7 Hz
H6, Ma54b
siehe SL46 und SL47
Ähnliches Maskenverfahren wie bei SL47.

- SL49
— / STO
6,15 A, ohne Laser
H6, Ma54b
siehe SL46 . . . SL48
Das Maskensystem wurde wie bei SL48 bewegt, jedoch wurde kein Material abgeschieden. Ein Stück aus der Maske ist auf der Substratoberfläche zu sehen.

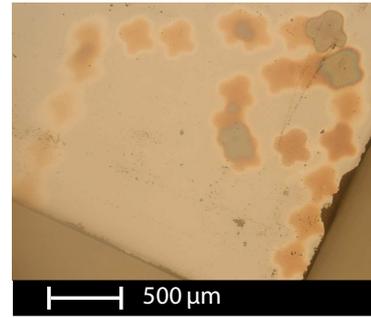
A.2 Lochmaskenlithographie



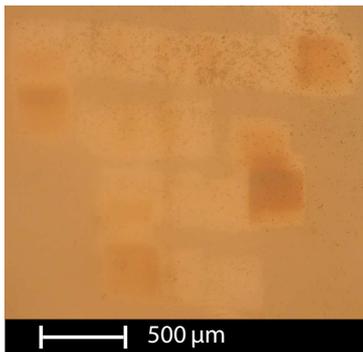
- a. SL50
 b. — / STO
 c. 6,15 A, ohne Laser
 d. H6, Ma55b
 e. 1 Kreuz mit $\approx 100 \times 100 \mu\text{m}^2$ Armen (siehe Abb. A.2)
 f. Ähnliches Experiment wie bei SL49. Unerwünschte Ablagerungen und Risse befinden sich auf der Substratoberfläche.



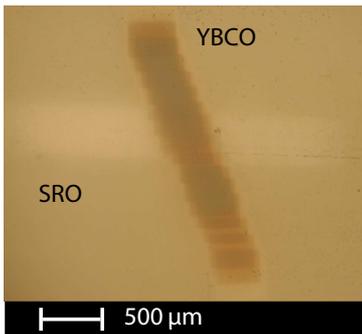
- SL51
 YBCO₂ / STO
 6,15 A, 0,25 mbar, 750 mJ, 7 Hz
 H6, Ma55b
 siehe SL50
 Ein Kreuz und ein Rechteck wurden hergestellt. Die Abbildung zeigt nur einen Ausschnitt.



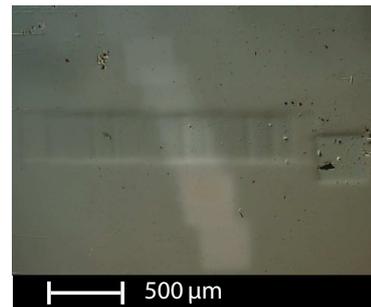
- SL52
 YBCO₂ / STO
 6,15 A, 0,1 mbar, 750 mJ, 7 Hz
 H6, Ma55b
 siehe SL50 und SL51
 Schneckenförmige Struktur wurde erwartet und hergestellt.



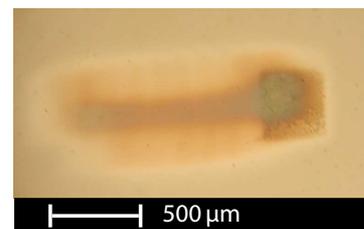
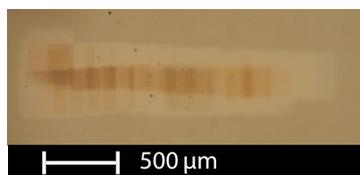
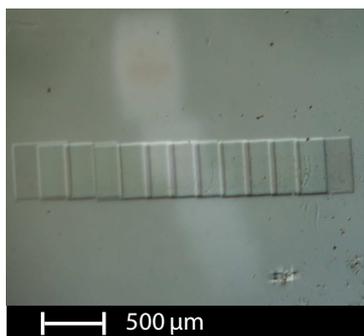
- a. SL53
 b. YBCO₂ / YSZ
 c. 6,15 A, 0,25 mbar, 750 mJ, 7 Hz
 d. H6, Ma64
 e. 1 Quadrat: $340 \times 340 \mu\text{m}^2$
 f. Neun mäanderartige Linien wurden erwartet und erzielt. Die Abbildung zeigt nur einen Ausschnitt.



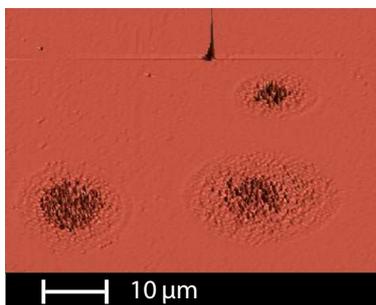
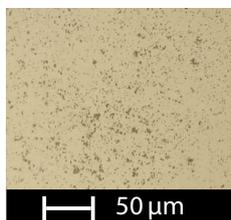
- SL54
 I: SRO / STO
 II: YBCO₂ / STO
 I: 4,95 A, 0,3 mbar, 750 mJ, 7 Hz
 II: 6,05 A, 0,25 mbar, 750 mJ, 7 Hz
 H6, Ma65
 1 Quadrat: $340 \times 340 \mu\text{m}^2$
 Gekreuzte Heterostruktur. Die Maskenschritte sind auf der YBCO-Linie gut zu erkennen.



- SL55
 I: Nb:STO / STO
 II: SRO / STO
 I: 6,05 A, 0,2 mbar, 750 mJ, 7 Hz
 II: 4,95 A, 0,3 mbar, 750 mJ, 7 Hz
 H6, Ma65
 1 Quadrat: $340 \times 340 \mu\text{m}^2$
 Ähnliches Verfahren wie bei SL54. Eine gekreuzte Heterostruktur wurde hergestellt.



- | | | | |
|----|---|--|--|
| a. | SL56 | SL57 | SL58 |
| b. | I: Nb:STO / STO
II: SRO / STO | I: LAO / STO (PLD-I)
II: STO / LAO / STO (PLD-II)
III: YBCO2 / STO / LAO / STO | I: LAO / STO (PLD-I)
II: STO / LAO / STO (PLD-II)
III: YBCO2 / STO / LAO / STO |
| c. | I: 6,1 A, $3 \cdot 10^{-5}$ mbar, 750 mJ, 10 Hz
II: 4,95 A, 0,3 mbar, 750 mJ, 10 Hz | I: 785 °C, $7 \cdot 10^{-5}$ mbar, 450 mJ, 1 Hz
II - 6,2 A, 0,15 mbar, 750 mJ, 2 Hz
III - 6,1 A, 0,25 mbar, 750 mJ, 7 Hz | I: 774 °C, $7 \cdot 10^{-5}$ mbar, 450 mJ, 1 Hz
II: 6,2 A, 0,15 mbar, 750 mJ, 2 Hz
III: 6,1 A, 0,25 mbar, 750 mJ, 7 Hz |
| d. | H6, Ma66 | I: —, II, III: H6, Ma68 | I: —, II, III: H6, Ma68 |
| e. | 1 Quadrat: $340 \times 340 \mu\text{m}^2$ | 1 Quadrat: $340 \times 340 \mu\text{m}^2$ | 1 Quadrat: $340 \times 340 \mu\text{m}^2$ |
| f. | Ähnliches Verfahren wie bei SL54 und SL55. Eine gekreuzte Heterostruktur wurde hergestellt. | p-i-n-Übergang. Auf der lichtmikroskopischen Aufnahme ist nur YBCO zu erkennen. | p-i-n Übergang. Gleiches Experiment wie bei SL57. |



- | | | |
|----|--|---|
| a. | SL59 | SL60 |
| b. | \emptyset / STO | YBCO2 / STO |
| c. | 6,1 A, 0,25 mbar, ohne Laser | 6,05 A, 0,25 mbar, 750 mJ, 7 Hz |
| d. | H6, Ma70 (siehe Abb. 6.8) | H6, Ma69 |
| e. | 3 Kreise mit D 6, 12 und 23 μm | 3 Kreise mit D 5, 10 und 11 μm |
| f. | Das Maskensystem wurde zwar bewegt, jedoch wurde kein Material abgeschieden. Unerwünschte Ablagerungen befinden sich auf dem Substrat. | Die Abbildung (3D AFM-Aufnahme, Fehlersignal) zeigt 3 der 9 geschriebenen Strukturen. |

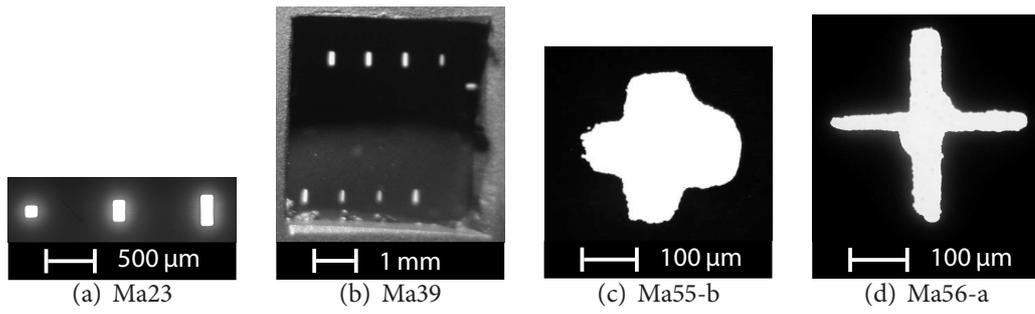
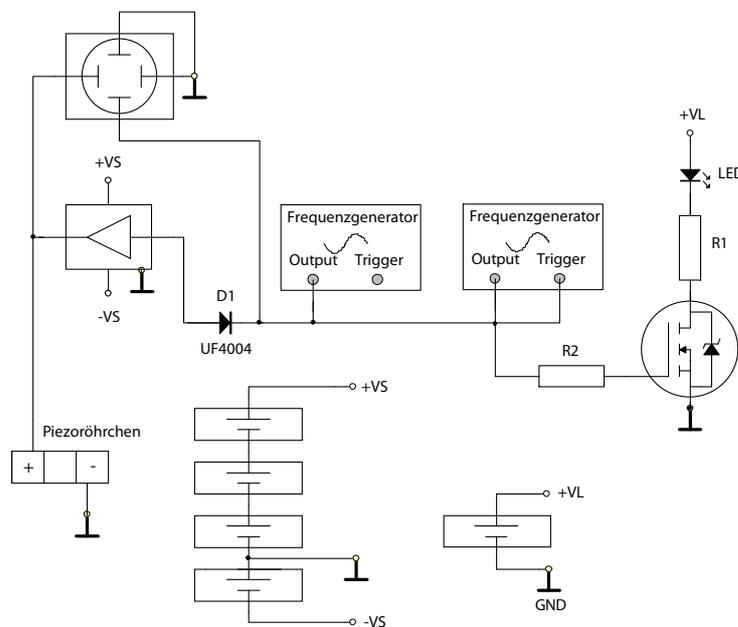


Abbildung A.2: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Lochmasken oder Teilen davon. Die Abbildungen wurden im Gegenlicht aufgenommen.

Anhang B

Elektrische Ansteuerung der Mikrodosierköpfe

Die Mikrodosierköpfe und das Stroboskop wurden beim Inkjet-Schreibverfahren mit dem folgenden Schaltbild angesteuert.



Eingesetzte Geräte:

- | | |
|----------------------------|--|
| Oszilloskop | TDS 210, Fa. Tektronik |
| Verstärker | PA45, Fa. Apex |
| Funktionsgenerator | DS345, Fa. Stanford Research System |
| LED-Stroboskop | LED-Scheinwerfer, 40LEDs, rot, Fa. ELV Electronics |
| Transistor | BUZ71A, N-Channel, Fa. STMicroelectronics |
| Spannungsquellen (V_S) | HY5003, Fa. Mastech |
| Spannungsquellen (V_L) | PS7330, Fa. ELV Electronics |

Anhang C

Plasma, Debye-Länge und Lochmasken

«Als Plasma bezeichnet man. . . ein makroskopisches Vielteilchensystem, das insgesamt elektrisch neutral ist» (Quasineutralität), das jedoch wegen der vielen freien Ladungen, makroskopische und mikroskopische Raumladungen enthalten kann [220]. Eine charakteristische Länge des Plasmas ist die Debye-Hückel-Länge λ_D auch als Debye-Länge bezeichnet. Sie definiert die Länge, auf welcher eine Trennung der Ladungsträger auftreten kann. Falls das Plasma einfach ionisiert und die Temperatur der Ionen T_i kleiner als die Elektronentemperatur T_e ist, wird die Debye-Länge λ_D wie folgt abgeschätzt:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T}{n_e e^2}} \quad (\text{C.1})$$

wobei $\epsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ C}/(\text{V} \cdot \text{m})$ die elektrische Feldkonstante, $k = 1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ die Boltzmann-Konstante, $e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ die Elementarladung, T/K die Temperatur und n_e/m^{-3} die Elektronendichte des Plasmas sind.

Die verwendeten VA-Masken sind leitfähig. Da im Plasma die Elektronen den Ionen etwas voraus eilen, kann sich am Rand des Maskenlochs eine Abschirmungsschicht mit einer Dicke von einigen Debye-Längen bilden, durch welches das Plasma nicht fließen würde. Diese Abschirmung würde eine Abscheidung durch Löcher, deren Durchmesser b_L kleiner als zweimal die Debye-Länge ist, unterbinden. Für Löcher mit $b_L > 2 \cdot \lambda_D$ könnte die Debye-Abschirmung einerseits für ein ungenaues Abbilden der Strukturkanten verantwortlich sein. Andererseits würde weniger Material die Maske passieren können. Mit isolierenden Masken aus Siliziumnitrid tritt eine Debye-Abschirmung nicht mehr auf.

Die Debye-Länge unseres PLD-Plasmas wurde von Frau Dr. U. FANTZ¹ zu etwa $10 \mu\text{m}$ abgeschätzt. Die kleinste Lochbreite der in dieser Arbeit eingesetzten VA-Masken beträgt $35 \pm 5 \mu\text{m}$ (Ma34, Ma39). Bei dieser Breite konnte zwar Material durch die Maske abgeschieden werden, doch waren die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Strukturen (SL29, SL30 und SL31) heller als diejenigen, die durch breitere Löcher abgeschieden wurden (vgl. Probe SL30 in Anh. A.2). Dies würde für eine geringere Abscheiderate sprechen. Ein direkter Einfluss der Masken-

¹Frau Dr. Ursel Fantz ist Privatdozentin des Lehrstuhls für experimentelle Plasmaphysik der Universität Augsburg.

leitfähigkeit auf die Strukturenschärfe und das Strukturenprofil wurde allerdings nicht festgestellt und nicht weiter untersucht.

Anhang D

Anmerkungen zur Röntgendiffraktometrie

Der Röntgendiffraktometer Philips X'Pert MPD System, der in dieser Arbeit für die Aufnahme von θ - 2θ -Röntgendiffraktogrammen und ϕ -Scans verwendet wurde, ist für die Untersuchung von Pulverproben aber nicht für Dünnschichtproben optimiert. Die Schwierigkeit lag darin, die Probenoberfläche möglichst flach, das heißt plan-parallel bezüglich der Oberfläche des Probenhalters, einzubauen. Eine kubische, flach eingebaute Probe wird, innerhalb der vorgegebene Auflösung der Diffraktometer, vier Peaks gleicher Intensität im ϕ -Scan liefern. Dagegen sind bei einer nicht perfekt flachen Probe Peaks unterschiedlicher Intensität zu erwarten.

In Abbildung D.1 ist der Standard-Probenhalter mit eingebauter Probe SL53 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ auf YSZ) zu erkennen. Die Probe wurde durch Andrücken auf eine unterliegende Knetmasse befestigt. Eine Korrektur einer möglichen Probenverkipfung war nachträglich nur in die $\phi = 0^\circ$ -Richtung durch die Aufnahme von ψ -Scan möglich (siehe Abb. 4.15). Wie in Abbildung D.2-a zu sehen, war dies nicht ausreichend, um die Probenoberfläche flach auszurichten. Von den acht erwarteten Peaks (siehe Abschn. 6.7) sind nur sieben mit unterschiedlicher Intensität zu erkennen. Es wird vermutet, dass dies auf das geringe Volumen der Struktur und auf den unebenen Einbau zurückzuführen ist.

Um bessere Messergebnisse zu erhalten, wurde ein weiter entwickelter Probenhalter ver-

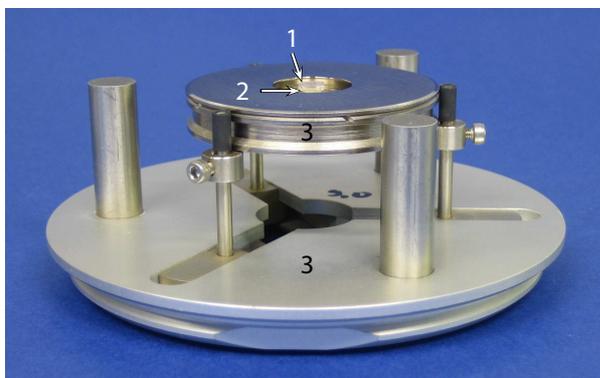


Abbildung D.1: Photographie des Standard-Probenhalters für ϕ -Scans. Die $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ Probe (1) wurde möglichst flach auf eine Knetmasse (2) gedrückt und somit auf dem Probenhalter (3) befestigt.

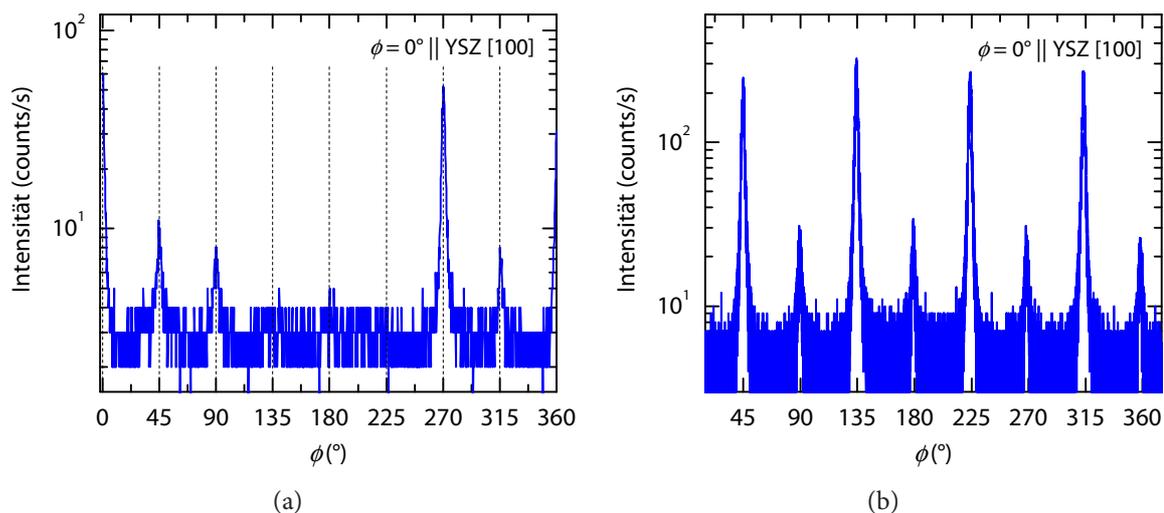


Abbildung D.2: ϕ -Scans der 103/013 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Reflexe der Probe SL53. (a) Probe im Standard-Probenhalter. (b) Probe im Goniometerkopf. In (a) stellen die punktierten Linien die Positionen der erwarteten Peaks dar. Die *in-plane*-Komponente des Diffraktionsvektors, die parallel zur [100]-Richtung des (001) YSZ-Substrats ausgerichtet war, wurde als $\phi=0^\circ$ definiert.

wendet (siehe Abb. D.3). Die Probe wurde dabei mit doppelseitigem Klebeband auf einem Goniometerkopf befestigt. Damit war jederzeit eine Ausrichtung der Probe in $\phi = 0^\circ$ - und 90° -Richtung möglich. Mit der gleichen Probe SL53 wurden durch den verbesserten Probeneinbau im ϕ -Scan zwei mal vier Peaks mit jeweils vergleichbarer Intensität detektiert (siehe Abbildung D.2-b).

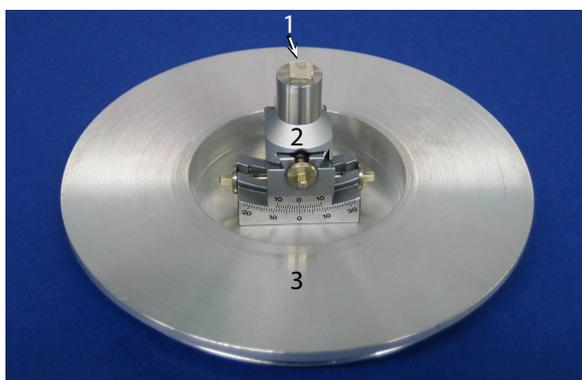


Abbildung D.3: Photographie des verbesserten Probenhalters. Die $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ Probe (1) wurde mit Doppelklebeband auf einem Goniometerkopf (2) befestigt, die sich auf dem Probenhalter (3) befand.

Beim Einbau der Probe auf dem Probenhalter mit Knete oder Doppelklebeband müssen diese kleiner als das Substrat sein, damit sie nicht dem Röntgenstrahl ausgesetzt werden und unerwünschte Diffraktionspeaks liefern. Die Knetmasse enthält einen kristallinen Teil, der zu dem in Abbildung D.4 gezeigten Röntgendiffraktogramm führte. Bei dem Doppelklebeband könnte ein polymerer Bestandteil für die beobachtete Zunahme des Rauschens (siehe Abb. D.5) verantwortlich sein.

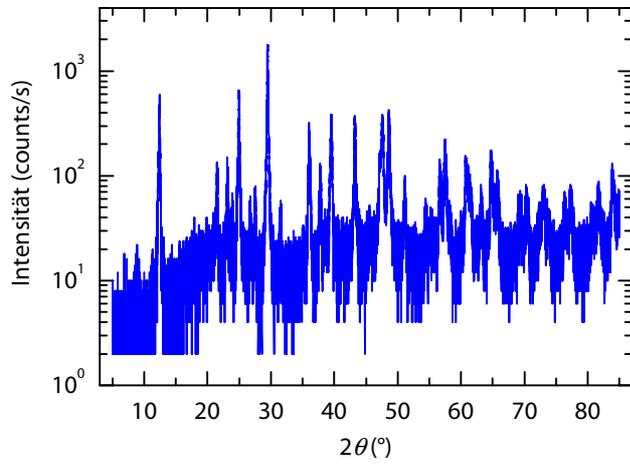


Abbildung D.4: θ - 2θ -Röntgendiffraktogramm der verwendeten Knetmasse.

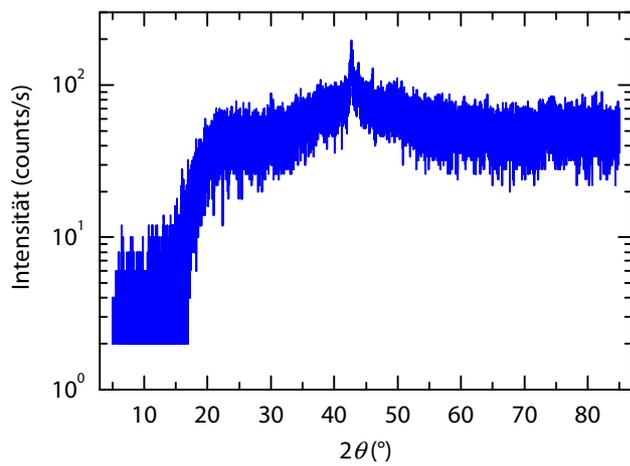


Abbildung D.5: θ - 2θ -Röntgendiffraktogramm des verwendeten Doppelklebebands.

Anhang E

Anmerkungen zu den Transportmessungen

YBa₂Cu₃O_{7-δ}-Film F01

Elektrische Widerstandsmessungen in Abhängigkeit der Temperatur wurden an der Probe F01 mit einer Van-der-Pauw-Messanordnung [205, 206] durchgeführt (siehe Abb. 4.21). In Abhängigkeit von der Messkonfiguration wird entweder eine für supraleitende YBa₂Cu₃O_{7-δ}-Schichten typische $R(T)$ -Kurve ($T_{c,2} \approx 86,9$ K, FKonf-2) oder eine $R(T)$ -Kurve mit einem unregelmäßigen Peak an der T_c -Schulter ($T_{c,1} \approx 85,9$ K, FKonf-1) beobachtet (siehe Abb. E.1). Die letztgenannte Abweichung wird sowohl auf eine Inhomogenität des Films als auch auf Ausrichtungsfehler der Kontakte zurückgeführt [208, 221, 222]. Auf Grund des Auftretens dieses zusätzlichen Peaks wurde der spezifischen Widerstand um T_c herum nicht ausgewertet.

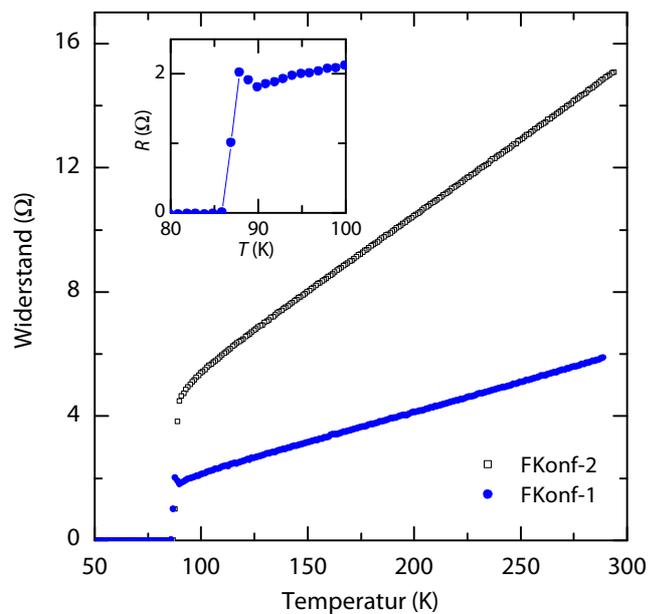


Abbildung E.1: Ergebnisse der $R(T)$ -Messungen des YBa₂Cu₃O_{7-δ}-Films auf SrTiO₃ (F01). Die Kurven sind mit der Van-der-Pauw-Messanordnung aufgenommen worden. Im Einschub ist der Temperaturbereich um T_c für die Messkonfiguration FKonf-1 vergrößert dargestellt.

YBa₂Cu₃O_{7-δ}-Mikrostrukturen aus dem YBCO1-Target

Der in Abschnitt 6.8 diskutierte elektrische Widerstandsverlauf der YBa₂Cu₃O_{7-δ}-Strukturen bezog sich ausschließlich auf Proben, die über Goldflächen kontaktiert waren und die mit dem Target YBCO2 (siehe Anhang A.2) im gepulsten Verfahren der Motoren hergestellt worden waren (Proben SL48 und SL54). Die Ergebnisse der Transportmessungen an den Mikrostrukturen, die direkt kontaktiert waren und die mit dem YBCO1-Target im Biegemodus der Motoren hergestellt worden waren (Proben SL20, SL22, SL24 und SL25), werden nachfolgend ergänzt und erläutert.

Die kritische Temperatur der YBCO1-Proben lag zwischen 87 K und 90 K und damit einige Kelvin höher als jene der YBCO2-Proben. Dies wird am Beispiel der Proben SL24 und SL25 in Abbildung E.2 gezeigt. Im $R(T)$ -Verlauf der beiden Proben traten bei etwa 94-95 K ein Sprung (SL25) beziehungsweise eine breite Schulter (SL24) zusätzlich auf. Aus der Literatur ist jedoch eine maximale kritische Temperatur des YBa₂Cu₃O_{7-δ} von nur 93 K bekannt (siehe Abschn. 4.2 auf Seite 26). Die abweichenden Transporteigenschaften der YBCO1-Proben lassen sich eventuell auf eine Fremdphase zurückführen, deren Zusammensetzung von der stöchiometrischen 1:2:3-Phase abweicht. Diese Fremdphase kann sich bereits im Target befunden oder erst während der Abscheidung [190, 223] auf dem Substrat gebildet haben. Ein Einfluss der Kontaktierung wurde ausgeschlossen.

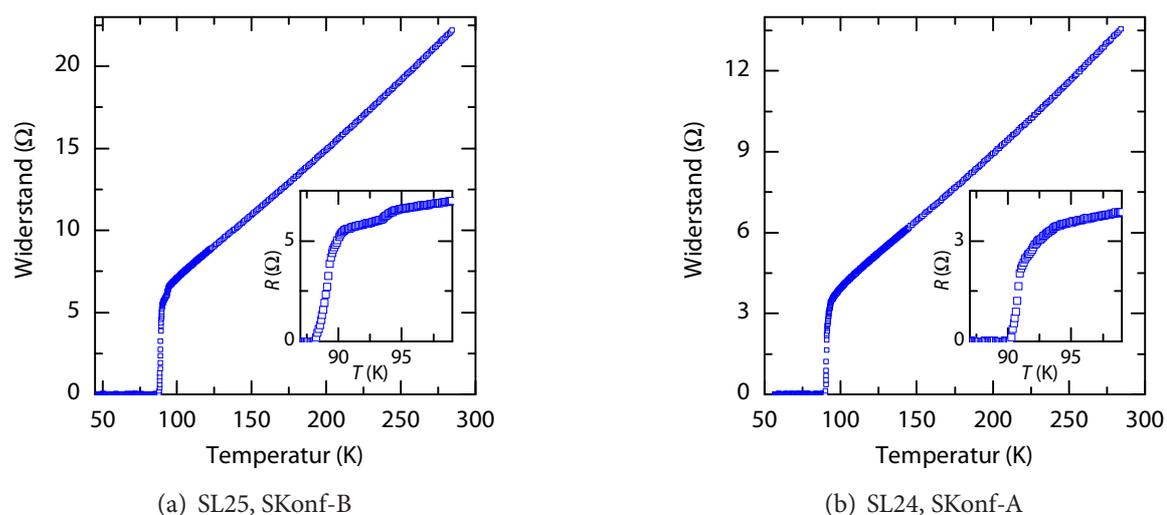


Abbildung E.2: Ergebnisse der $R(T)$ -Messungen an zwei YBa₂Cu₃O_{7-δ}-Proben, die mit dem YBCO1-Target hergestellt worden sind. Im Einschub ist jeweils der Temperaturbereich um T_c vergrößert dargestellt.

Literaturverzeichnis

«Nie wieder würde ich mit Unvoreingenommenheit ein Buch aufschlagen. Gebundenes Papier hatte für mich seine Unschuld verloren. Die *Gefährlichen Bücher!*»

Walter Moers, *Die Stadt der Träumenden Bücher*.

- [1] D. G. BUCKNALL (Ed.), *Nanolithography and patterning techniques in microelectronics* (Woodhead, 2005)
- [2] A. PIQUÉ, D. B. CHRISSEY (Eds.), *Direct-write technologies for rapid prototyping applications: Sensors, electronics and integrated power sources* (Academic Press, 2002)
- [3] M. MITOV, *Les cristaux liquides* (Presses Universitaires de France, 2000)
- [4] J. MANNHART, D. G. SCHLOM, *Oxide-Tausendsassas für die Elektronik*, Physik J. **4** (6) 45–51 (2005)
- [5] C. AUTH, M. BUEHLER, A. CAPPELLANI, C. HING CHOI, G. DING, W. HAN, S. JOSHI, B. MCINTYRE, M. PRINCE, P. RANADE, J. SANDFORD, C. THOMAS, *45nm high-k+ metal gate strain-enhanced transistors*, Intel® Technol. J. **12** (02) 77–86 (2008)
- [6] J. G. BEDNORZ, K. A. MÜLLER, *Possible high- T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system*, Z. Phys. B **64** 189–193 (1986)
- [7] R. M. HAZEN, *Perovskites*, Sci. Am. **June** 52–61 (1988)
- [8] F. S. GALASSO, *Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds* (Pergamon Press Inc, 1969)
- [9] R. SCHWARTZ, *Chemical solution deposition of perovskite thin films*, Chem. Mater. **9** 2325–2340 (1997)
- [10] S. B. OGALE (Ed.), *Thin films and heterostructures for oxide electronics* (Springer, 2005)
- [11] A. MALOZEMOFF, J. MANNHART, D. SCALAPINO, *Hochtemperatur-Supraleiter in der Technik*, Phys. Unserer Zeit **4** 162–169 (2006)
- [12] S. B. OGALE (Ed.), *Thin films and heterostructures for oxide electronics* (Springer, 2005), **Ch. 8** 251–278

- [13] D. P. NORTON, *Synthesis and properties of epitaxial electronic oxide thin-film materials*, Mat. Sci. Eng. **R43** (5-6) 139–247 (2004)
- [14] L. S. MILLER, J. B. MULLIN (Eds.), *Electronic materials. From silicon to organics* (Plenum Press, 1991)
- [15] T. HIGUCHI, Y. CHEN, J. KOIKE, S. IWASHITA, M. ISHIDA, T. SHIMODA, *Epitaxial growth of SrRuO₃ thin film electrode on Si by pulsed laser deposition*, Jpn. J. Appl. Phys. **41** (11B) 6867–6872 (2002)
- [16] X. QI, M. WEI, Y. LIN, Q. JIA, D. ZHI, J. DHO, M. G. BLAMIRE, J. MACMANUS-DRISCOLL, *High-resolution x-ray diffraction and transmission electron microscopy of multiferroic BiFeO₃ films*, Appl. Phys. Lett. **86** 071913 (2005)
- [17] Y. WATANABE, M. TANAMURA, Y. MATSUMOTO, H. ASAMI, A. KATO, *Ferroelectric / (La,Sr)₂CuO₄ epitaxial heterostructure with high thermal stability ferroelectric capacitors*, Appl. Phys. Lett. **66** (3) 299–301 (1995)
- [18] A. OHTOMO, H. HWANG, *A high-mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface*, Nature **427** 423–426 (2004)
- [19] A. OHTOMO, H. HWANG, *Corrigendum: A high-mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface*, Nature **441** 120 (2006)
- [20] J. H. HAENI, P. IRVIN, W. CHANG, R. UECKER, P. REICHE, Y. L. LI, S. CHOUDHURY, W. TIAN, M. E. HAWLEY, B. CRAIGO, A. K. TAGANTSEV, X. Q. PAN, S. K. STREIFFER, L. Q. CHEN, S. W. KIRCHHOEFER, J. LEVY, D. G. SCHLOM, *Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO₃*, Nature **430** 758–761 (2004)
- [21] A. P. RAMIREZ, *Oxide electronics emerge*, Science **315** 1377–1378 (2007)
- [22] E. DAGOTTO, *When oxides meet face to face*, Science **318** 1076–1077 (2007)
- [23] D. WIDMANN, H. MADER, H. FRIEDRICH, *Technologie hochintegrierter Schaltungen* (Springer-Verlag, 2. Aufl., 1996)
- [24] J. BRUGGER, G. KIM, *Nanolithography and patterning techniques in microelectronics* (Woodhead, 2005), **ch. 7** 218–237
- [25] C. V. COJOCARU, C. HARNAGEA, A. PIGNOLET, F. ROSEI, *Nanostenciling of functional materials by room temperature pulsed laser deposition*, IEEE Trans. Nanotechnol. **5** (5) 470–476 (2006)
- [26] T. ITO, S. OKAZAKI, *Pushing the limits of lithography*, Nature **406** 1027–1031 (2000)

- [27] A. SCHMEHL, V. VAITHYANATHAN, A. HERRNBERGER, S. THIEL, C. RICHTER, M. LIBERATI, T. HEEG, M. RÖCKERATH, L. F. KOURKOUTIS, S. MÜHLBAUER, P. BÖNI, D. A. MULLER, Y. BARASH, J. SCHUBERT, Y. IDZERDA, J. MANNHART, D. G. SCHLOM, *Epitaxial integration of the highly spin-polarized ferromagnetic semiconductor EuO with silicon and GaN*, Nat. Mat. **6** (11) 882–887 (2007)
- [28] A. SAWA, C. W. SCHNEIDER, J. MANNHART, *Unusual current-voltage characteristics of single crystalline and bicrystalline $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ films*, Ann. Phys. **13** (10) 595–599 (2004)
- [29] A. PIQUÉ, D. B. CHRISSEY (Eds.), *Direct-write technologies for rapid prototyping applications: Sensors, electronics and integrated power sources* (Academic Press, 2002), **Ch. 12** 347–383
- [30] C. SCHNEIDER, S. THIEL, G. HAMMERL, C. RICHTER, J. MANNHART, *Microlithography of electron gases formed at interfaces in oxide heterostructures*, Appl. Phys. Lett. **89** 122101 (2006)
- [31] G. ROSE, *Beschreibung einiger neuen Mineralien des Urals*, Ann. Phys. **58** 551–573 (1839)
- [32] H. F. KAY, P. C. BAILEY, *Structure and properties of $CaTiO_3$* , Acta Cryst. **10** 219–226 (1957)
- [33] H. D. MEGAW, *Crystal structure of double oxides of the perovskite type*, Proc. Phys. Soc. **58, Part 2** (326) 133–152 (1946)
- [34] F. S. GALASSO, *Perovskites and high T_c superconductors* (Gordon and Breach Science, 1990)
- [35] P. GOUDOCHNIKOV, A. J. BELL, *Correlations between transition temperature, tolerance factor and cohesive energy in 2+:4+ perovskites*, J. Phys.: Condens. Matter **19** 176201 (2007)
- [36] K. IGARASHI, K. KOUMOTO, H. YANAGIDA, *Ferroelectric Curie points at perovskite-type oxides*, J. Mater. Sci. **22** 2828–2832 (1987)
- [37] W. BENSCH, H. SCHMALLE, A. RELLER, *Structure and thermochemical reactivity of $CaRuO_3$ and $SrRuO_3$* , Solid State Ionics **43** 171–177 (1990)
- [38] A. SAWA, T. FUJII, M. KAWASAKI, Y. TOKURA, *Highly rectifying $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3/SrTi_{0.9998}Nb_{0.0002}O_3$ p-n junction*, Appl. Phys. Lett. **86** (11) 112508 (2005)

- [39] M. IZUHA, K. ABE, M. KOIKE, N. FUKUSHIME, *Electrical properties and microstructures of all-perovskite-oxide capacitors ($\text{SrRuO}_3/\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3/\text{SrRuO}_3$)*, Solid State Ionics **108** 99–104 (1998)
- [40] M. SUGIURA, K. URAGOU, M. NODA, M. TACHIKI, T. KOBAYASHI, *First demonstration of rectifying property of P-I-N heterojunctions fabricated by tri-layered semiconducting oxides*, Jpn. J. Appl. Phys., Part1 **38** (4B) 2675–2678 (1999)
- [41] T. FUJII, M. KAWASAKI, A. SAWA, H. AKOH, Y. KAWAZOE, Y. TOKURA, *Hysteretic current-voltage characteristics and resistance switching at an epitaxial oxide Schottky junction $\text{SrRuO}_3/\text{SrTi}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_3$* , Appl. Phys. Lett. **86** 012107 (2005)
- [42] Y. HIKITA, Y. KOZUKA, T. SUSAKI, H. TAKAGI, H. Y. HWANG, *Characterization of the Schottky barrier in $\text{SrRuO}_3/\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$ junctions*, Appl. Phys. Lett. **90** 143507 (2007)
- [43] J. MANNHART, J. G. BEDNORZ, K. A. MÜLLER, D. G. SCHLOM, *Electric field effect on superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films*, Z. Phys. B **83** (3) 307–311 (1991)
- [44] W. LUO, W. DUAN, S. LOUIE, M. COHEN, *Structural and electronic properties of n-doped and p-doped SrTiO_3* , Phys. Rev. B **70** 214109 (2004)
- [45] H. TAGUCHI, *Metal-insulator transition in orthorhombic perovskite-type $\text{Ca}(\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$* , Physica B **304** 38–44 (2001)
- [46] C. MITRA, P. RAYCHAUDHURI, K. DÖRR, K.-H. MÜLLER, L. SCHULTZ, P. OPPENEER, S. WIRTH, *Observation of minority spin character of the new electron doped manganite $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ from tunneling magnetoresistance*, Phys. Rev. Lett. **90** (1) 017202 (2003)
- [47] S. HÉBERT, D. FLAHAUT, M. MICLAU, V. CAIGNAERT, C. MARTIN, D. PELLOQUIN, A. MAIGNAN, *Search for new n-type thermoelectric oxides*, Proceedings of the 2nd European Conference on Thermoelectrics, Poland, Kraków, Sep. 15-17 (2004)
- [48] S. C. GAUSEPOHL, M. LEE, R. A. RAO, C. B. EOM, *Hall-effect sign reversal in CaRuO_3 and SrRuO_3 thin films*, Phys. Rev. B **54** (13) 8996–8999 (1996)
- [49] S. THIEL, G. HAMMERL, A. SCHMEHL, C. SCHNEIDER, J. MANNHART, *Tunable quasi-two-dimensional electron gases in oxide heterostructures*, Science **313** 1942–1945 (2006)
- [50] J. CILLESSEN, R. WOLF, A. D. VEIRMAN, *Hetero-epitaxial oxidic conductor $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ prepared by pulsed laser deposition*, Appl. Surf. Sci. **69** 212–215 (1993)

- [51] R. ROBERT, S. ROMER, A. RELLER, A. WEIDENKAFF, *Nanostructured complex cobalt oxides as potential materials for solar thermoelectric power generators*, Adv. Eng. Mater. **7** 303–308 (2007)
- [52] J. TALLON, C. BERNHARD, H. SHAKED, *Generic superconducting phase behavior in high- T_c cuprates: T_c variation with hole concentration in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$* , Phys. Rev. B **51** (18) 12911–12914 (1995)
- [53] T. KOLODIAZHNYI, *Insulator-metal transition and anomalous sign reversal of the dominant charge carriers in perovskite $\text{BaTiO}_{3-\delta}$* , Phys. Rev. B **78** 045107 (2008)
- [54] K. H. KIM, D. P. NORTON, J. D. BUDAI, M. F. CHISHOLM, B. C. SALES, D. K. CHRISTEN, C. CANTONI, *Epitaxial structure and transport in LaTiO_{3+x} films on (001) SrTiO_3* , Phys. Stat. Sol. (a) **200** (2) 346–351 (2003)
- [55] M. B. SALAMON, M. JAIME, *The physics of manganites: Structure and transport*, Rev. Mod. Phys. **73** (3) 583–625 (2001)
- [56] M. L. ROYER, *Recherches expérimentales sur l'épitaxie ou orientation mutuelle de cristaux d'espèces différentes*, Bull. Soc. Franc. Minér. **51** (7) 7–159 (1928)
- [57] I. MARKOV, S. STOYANOV, *Mechanisms of epitaxial growth*, Contemp. Phys. **28** (3) 267–320 (1987)
- [58] M. OHRING, *The materials science of thin films* (Academic Press, Inc., 1992)
- [59] M. GEBHARDT, *Crystal growth: An introduction* (North-Holland, 1973), Ch. 3 105–142
- [60] E. BAUER, *Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen. I*, Z. Kristallogr. **110** 372–394 (1958)
- [61] C. NAGL, E. PLATZGUMMER, M. SCHMID, P. VARGA, S. SPELLER, W. HEILAND, *Direct observation of a new growth mode: Subsurface island growth of Cu on Pb(111)*, Phys. Rev. Lett. **75** (16) 2976–2979 (1995)
- [62] S. A. CHAMBERS, *Epitaxial growth and properties of thin film oxides*, Surf. Sci. Rep. **39** (5-6) 105–180 (2000)
- [63] I. V. MARKOV, *Crystal growth for beginners. Fundamentals of nucleation, crystal growth and epitaxy* (World Scientific, 2nd ed., 2003)
- [64] M. LI, Z. WANG, G. XIONG, S. FAN, Q. ZHAO, K. LIN, *Epitaxial growth characteristics of oxide thin films prepared by pulsed laser deposition*, Thin Solid Films **375** (1-2) 271–274 (2000)

- [65] R. A. HAEFER, *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie* (Springer-Verlag, 1987), Teil I
- [66] G. KIENEL (Ed.), *Vakuumbeschichtung* (VDI Verlag, 1993), Bd. 4
- [67] P. WILLMOTT, J. HUBER, *Pulsed laser vaporization and deposition*, Rev. Mod. Phys. **72** (1) 315–328 (2000)
- [68] F. F. LANGE, *Chemical solution routes to single-crystal thin films*, Science **273** 903–908 (1996)
- [69] C. DUBOURDIEU, M. ROSINA, H. ROUSSEL, F. WEISS, J. P. SÉNATEUR, J. L. HODEAU, *Pulsed liquid-injection metalorganic chemical vapor deposition of $(La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrTiO_3)_{15}$ superlattices*, Appl. Phys. Lett. **79** (9) 1246–1248 (2001)
- [70] T. T. KODAS, M. HAMPDEN-SMITH, *Aerosol processing of materials* (Wiley-VCH, 1999)
- [71] F. WEISS, J.-P. SÉNATEUR, J. LINDNER, V. GALINDO, C. DUBOURDIEU, A. ABRUTIS, *MOCVD of superconducting oxides, heterostructures and superlattices*, J. Phys. IV France **9** (Pr8) 283–293 (1999)
- [72] V. MOSHNYAGA, I. KHOROSHUN, A. SIDORENKO, P. PETRENKO, A. WEIDINGER, M. ZEITLER, B. RAUSCHENBACH, R. TIDECKS, K. SAMWER, *Preparation of rare-earth manganite-oxide thin films by metalorganic aerosol deposition technique*, Appl. Phys. Lett. **74** (19) 2842–2844 (1999)
- [73] A. DERRAA, M. SAYER, *Superconducting Y-Ba-Cu-O thin films by spray pyrolysis*, J. Appl. Phys. **68** (3) 1401–1403 (1990)
- [74] K. T. MILLER, C. J. CHAN, M. G. CAIN, F. F. LANGE, *Epitaxial zirconia thin films from aqueous precursors*, J. Mater. Res. **8** (1) 169–177 (1993)
- [75] I. KHOROSHUN, E. KARYAEV, V. MOSHNYAGA, G. KLOSSE, M. KRACHUN, V. ZAKOSARENKO, V. DAVYDOV, *Characteristics of epitaxial Y-Ba-Cu-O thin films grown by aerosol MOCVD technique*, Supercond. Sci. Technol. **3** 493–496 (1990)
- [76] A. I. IVASHCHENCO, E. V. KARYAEV, I. V. KHOROSHUN, G. A. KIOSSE, V. T. MOSHNYAGA, P. A. PETRENKO, *Relations between structural and electronic properties of SnO_2 polycrystalline thin film prepared by aerosol MOCVD technique*, Thin Solid Films **263** 122–126 (1995)
- [77] V. MOSHNYAGA, I. KHOROSHUN, A. WEIDINGER, S. KLIMM, M. ZEITLER, R. TIDECKS, S. HORN, K. SAMWER, *Magnetotransport in chemically derived La-Ca-Mn-O thin films*, J. Appl. Phys. **86** (10) 5642–5649 (1999)

- [78] D. DIJKKAMP, T. VENKATESAN, X. WU, S. SHAHEEN, N. JISRAWI, Y. MIN-LEE, W. MCLEAN, M. CROFT, *Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material*, Appl. Phys. Lett. **51** (8) 619–621 (1987)
- [79] S. B. OGALE (Ed.), *Thin films and heterostructures for oxide electronics* (Springer, 2005), **Ch. 12** 353–384
- [80] S. B. OGALE (Ed.), *Thin films and heterostructures for oxide electronics* (Springer, 2005), **Ch. 13** 385–413
- [81] G. RIJNDERS, *The initial growth of complex oxides: Study and manipulation*, Ph.D. Thesis, Universiteit Twente, the Netherlands (2001)
- [82] K. J. BACHMANN, *The materials science of microelectronics* (VCH Publishers, Inc., 1995)
- [83] X. D. WU, S. R. FOLTYN, R. C. DYE, Y. COULTER, R. E. MUENCHAUSEN, *Properties of epitaxial SrRuO₃ thin films*, Appl. Phys. Lett. **62** (19) 2434–2436 (1993)
- [84] CLARIANT, *AZ III XFS Photoresist*, Sicherheitsdatenblatt gemäß 93/112/EWG, Siedebeginn des Lacks ab 145°C (09.03.2001)
- [85] A. PIQUÉ, D. B. CHRISEY (Eds.), *Direct-write technologies for rapid prototyping applications: Sensors, electronics and integrated power sources* (Academic Press, 2002), **Ch. 18** 557–701
- [86] A. PIQUÉ, D. B. CHRISEY (Eds.), *Direct-write technologies for rapid prototyping applications: Sensors, electronics and integrated power sources* (Academic Press, 2002), **Ch. 7** 177–227
- [87] H. P. LE, *Progress and trends in ink-jet printing technology*, J. Imaging Sci. Technol. **42** (1) 49–62 (1998)
- [88] D. G. BUCKNALL (Ed.), *Nanolithography and patterning techniques in microelectronics* (Woodhead, 2005), **Ch. 9** 267–297
- [89] H. SIRRINGHAUS, T. SHIMODA, *Inkjet printing of functional materials*, MRS Bull. **28** (11) 802–806 (2003)
- [90] J. DIJKSMAN, *Hydrodynamics of small tubular pumps*, J. Fluid Mech. **139** 173–191 (1984)
- [91] W. WEHL, *Akustik und Fluidmechanik in Kanälen und Düsen von Tintenschreibwerken*, Dissertation, Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Universität München, Deutschland (1984)

- [92] M. DOERING, *Ink-jet printing*, Philips Tech. Rev. **40** (7) 192–198 (1982)
- [93] L. T. CREAGH, M. McDONALD, *Design and performance of inkjet print heads for non-graphic-arts applications*, MRS Bull. **28** (11) 807–811 (2003)
- [94] B. DERBY, N. REIS, *Inkjet print of highly loaded particulate suspensions*, MRS Bull. **28** (11) 815–818 (2003)
- [95] C. WILLIAMS, *Ink-jet printers go beyond paper*, Phys. World **19** (1) 24–29 (2006)
- [96] A. LEMMO, D. ROSE, T. TISONE, *Inkjet dispensing technology: Applications in drug discovery*, Curr. Opin. Biotechnol. **9** 615–617 (1998)
- [97] M. MOSBACH, H. ZIMMERMANN, T. LAURELL, J. NILSSON, E. CSOREGI, W. SCHUH-MANN, *Picodroplet-deposition of enzymes on functionalized self-assembled monolayers as a basis for miniaturized multi-sensor structures*, Biosens. Bioelectron. **16** 827–837 (2001)
- [98] F. G. ZAUGG, P. WAGNER, *Drop-on-demand printing of protein biochip arrays*, MRS Bull. **28** 837–842 (2003)
- [99] R. A. STREET, W. S. WONG, S. E. READY, M. L. CHABINYC, A. C. ARIAS, S. LIMB, A. SAL-LEO, R. LUJAN, *Jet printing flexible displays*, Mater. Today **9** (4) 32–37 (2006)
- [100] J. B. SZEZECH, C. M. MEGARIDIS, D. R. GAMOTA, J. ZHANG, *Fine-line conductor manufacturing using drop-on-demand PZT printing technology*, IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf. **25** (1) 26–33 (2002)
- [101] T. MOUGANIE, *The ink-jet printing of an all-chemical solution deposition process for $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ coated conductors*, Ph.D. Thesis, St. Catharine's College, University of Cambridge, England (2005)
- [102] K. JACOB, *Die Antenne aus dem Drucker*, Fraunhofer Magazin **Februar** 54–55 (2006)
- [103] D. WALLACE, D. HAYES, T. CHEN, V. SHAH, D. RADULESCU, P. COOLEY, K. WACHT-LER, A. NALLANI, *Think additive: Ink-Jet deposition of materials for MEMS packaging*, 6th Topical workshop on packaging of MEMS and related micro-nano-bio integrated systems, Long Beach, CA, Nov. 18-20 (2004)
- [104] A. SCHOBER, R. GÜNTHER, A. SCHWIENHORST, M. DOERING, B. LINDEMANN, *Accurate high-speed liquid handling of very small biological samples*, Biotechniques **15** (2) 324–329 (1993)
- [105] L. I. MAISSEL, R. GLANG (Eds.), *Handbook of thin film technology* (Mc Graw, 1983), **ch. 7** 7.1–7.65

- [106] G. BURGER, E. SMULDERS, J. BERENSCHOT, T. LAMMERINK, J. FLUITMAN, S. IMAI, *High-resolution shadow-mask patterning in deep holes and its application to an electrical wafer feed-through*, Sensor. Actuator. A **54** 669–673 (1996)
- [107] J. BRUGGER, J. BERENSCHOT, S. KUIPER, W. NIJDAM, B. OTTER, M. ELWENSPOEK, *Resistless patterning of sub-micron structures by evaporation through nanostencils*, Micro-electronic Engineering **53** 403–405 (2000)
- [108] M. M. DESHMUKH, D. C. RALPH, M. THOMAS, J. SILCOX, *Nanofabrication using a stencil mask*, Appl. Phys. Lett. **75** (11) 1631–1633 (1999)
- [109] J. BRUGGER, C. ANDREOLI, M. DESPONT, U. DRECHSLER, H. ROTHUIZEN, P. VETTIGER, *Self-aligned 3D shadow mask technique for patterning deeply recessed surfaces of micro-electro-mechanical systems devices*, Sensor. Actuator. A **76** 329–334 (1999)
- [110] F. VROEGINDEWEIJ, E. A. SPEETS, J. A. J. STEEN, J. BRUGGER, D. H. A. BLANK, *Exploring microstencils for sub-micron patterning using pulsed laser deposition*, Appl. Phys. A **79** 743–745 (2004)
- [111] M. AOKI, M. KOMORI, M. SUZUKI, H. SATO, M. TAKAHASHI, T. OHTOSHI, K. UOMI, S. TSUJI, *Wide-temperature-range operation of 1.3- μm beam expander-integrated laser diodes grown by in-plane thickness control MOVPE using a silicon shadow mask*, IEEE Photon. Tech. Lett. **8** (4) 479–481 (1996)
- [112] C.-V. COJOCARU, C. HARNAGEA, F. ROSEI, A. PIGNOLET, M. A. F. VAN DEN BOOGAART, J. BRUGGER, *Complex oxide nanostructures by pulsed laser deposition through nanostencils*, Appl. Phys. Lett. **86** 183107 (2005)
- [113] H. SHIN, J. CHOI, H. YANG, Y. PARK, Y. KUK, *Patterning of ferroelectric nanodot arrays using a silicon nitride shadow mask*, Appl. Phys. Lett. **87** 113114 (2005)
- [114] P. TE RIELE, A. JANSSENS, G. RIJNDERS, D. H. A. BLANK, *Direct patterning complex oxides by pulsed laser deposition through stencils*, J. Phys. Conf. **59** 404–407 (2007)
- [115] P. F. TIAN, V. BULOVIC, P. E. BURROWS, G. GU, S. R. FORREST, T. X. ZHOU, *Precise, scalable shadow mask patterning of vacuum-deposited organic light emitting devices*, J. Vac. Sci. Technol. A **17** (5) 2975–2981 (1999)
- [116] E. A. SPEETS, B. DORDI, B. J. RAVOO, N. ONCEL, A.-S. HALLBÄCK, H. J. ZANDVLIET, B. POELSEMA, G. RIJNDERS, D. H. BLANK, D. N. REINHOUDT, *Noble metal nanoparticles deposited on self-assembled monolayers by pulsed laser deposition show coulomb blockade at room temperature*, Small **4** 395–398 (2005)

- [117] E. SPEETS, P. TE RIELE, M. A. F. VAN DEN BOOGART, L. M. DOESWIJK, B. J. RAVOO, G. RIJNDERS, J. BRUGGER, D. N. REINHOUDT, D. H. A. BLANK, *Formation of metal nano- and micropatterns on self-assembled monolayers by pulsed laser deposition through nanostencils and electroless deposition*, Adv. Funct. Mater. **16** 1337–1342 (2006)
- [118] M. A. F. VAN DEN BOOGAART, G. M. KIM, R. PELLENS, J.-P. VAN DEN HEUVEL, J. BRUGGER, *Deep-ultraviolet-microelectromechanical systems stencils for high-throughput resistless patterning of mesoscopic structures*, J. Vac. Sci. Technol. B **22** (6) 3174–3177 (2004)
- [119] M. LISHCHYNSKA, V. BOURENKOV, M. A. F. VAN DEN BOOGART, L. DOESWIJK, J. BRUGGER, J. C. GREER, *Predicting mask distortion, clogging and pattern transfer for stencil lithography*, Microelectronic Engineering **84** 42–53 (2007)
- [120] R. LÜTHI, R. SCHLITTLER, J. BRUGGER, P. VETTIGER, *Parallel nanodevice fabrication using a combination of shadow mask and scanning probe methods*, Appl. Phys. Lett. **75** (9) 1314–1316 (1999)
- [121] Z. RACZ, J. HE, S. SRINIVASAN, W. ZHAO, A. SEABAUGH, K. HAN, P. RUCHHOEFT, J. WOLFE, *Nanofabrication using nanotranslated stencil masks and lift off*, J. Vac. Sci. Technol. B **22** (1) 74–76 (2004)
- [122] S. EGGER, A. ILIE, Y. FU, J. CHONGSATHIEN, D.-J. KANG, M. E. WELLAND, *Dynamic shadow mask technique: A universal tool for nanoscience*, Nano Lett. **5** (1) 15–20 (2005)
- [123] A. R. CHAMPAGNE, A. J. COUTURE, F. KUEMMETH, D. C. RALPH, *Nanometer-scale scanning sensors fabricated using stencil lithography*, Appl. Phys. Lett. **82** (7) 1111–1113 (2003)
- [124] H.-U. HABERMEIER, *Thin films of perovskite-type complex oxides*, Mater. Today **10** (10) 34–43 (2007)
- [125] J. JORGENSEN, M. BENO, D. HINKS, L. SODERHOLM, K. VOLIN, C. SEGRE, K. ZHANG, M. KLEEFISCH, *Oxygen ordering and the orthorhombic-to-tetragonal phase in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$* , Phys. Rev. B **36** (7) 3608–3616 (1987)
- [126] J. M. TRANQUADA, A. H. MOUDDEN, A. I. GOLDMAN, P. ZOLLIKER, D. E. COX, G. SHIRANE, *Antiferromagnetism in $YBa_2Cu_3O_{6+x}$* , Phys. Rev. B **38** (4) 2477–2485 (1988)
- [127] J. JORGENSEN, B. VEAL, A. PAULIKAS, L. NOWICKI, G. CRABTREE, H. CLAUS, W. KWOK, *Structural properties of oxygen-deficient $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* , Phys. Rev. B **41** (4) 1863–1877 (1990)

- [128] M. K. WU, J. R. ASHBURN, C. J. TORNG, P. H. HOR, R. L. MENG, L. GAO, Z. J. HUANG, Y. Q. WANG, C. W. CHU, *Superconductivity at 93 K in a new mixed phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure*, Phys. Rev. Lett. **58** (9) 908–910 (1987)
- [129] G. HAMMERL, *Neue Verfahren zur Optimierung von Bandsupraleitern*, Dissertation, Universität Augsburg, Deutschland (2004)
- [130] T. FRIEDMANN, M. RABIN, J. GIAPINTZAKIS, J. RICE, D. GINSBERG, *Direct measurement of the anisotropy of the resistivity in the a-b plane of twin-free, single-crystal, superconducting YBa₂Cu₃O_{7-δ}*, Phys. Rev. B **42** (10) 6217–6221 (1990)
- [131] A. P. MALOZEMOFF, *High T_c for the power grid*, Nat. Mat. **6** (9) 617–619 (2007)
- [132] C. MEIER, *Dreißig Meter Zukunft*, Spektrumdirekt **11. März** (2008)
- [133] W. ZÜFLE, *Augsburg will das Superkabel*, Augsburger Allgemeine Zeitung **23 April** (2008)
- [134] J. J. RANDALL, R. WARD, *The preparation of some ternary oxides of the platinum metals*, J. Am. Chem. Soc. **81** 2629–2631 (1959)
- [135] C. W. JONES, P. D. BATTLE, P. LIGHTFOOT, W. T. A. HARRISON, *The structure of SrRuO₃ by time-of-flight neutron powder diffraction*, Acta Cryst. **C45** 365–367 (1989)
- [136] S. GAUSEPOHL, M. LEE, K. CHAR, R. RAO, C. EOM, *Magnetoresistance properties of thin films of the metallic oxide ferromagnet SrRuO₃*, Phys. Rev. B **52** (5) 3459–3465 (1995)
- [137] N. ZAKHAROV, K. SATYALAKSHMI, G. KOREN, D. HESSE, *Substrate temperature dependence of structure and resistivity of SrRuO₃ thin films grown by pulsed laser deposition on (100) SrTiO₃*, J. Mater. Res. **14** (11) 4385–4393 (1999)
- [138] R. J. BOUCHARD, J. L. GILLSON, *Electrical properties of CaRuO₃ and SrRuO₃ single crystals*, Mat. Res. Bull. **7** 873–878 (1972)
- [139] S. THIEL, *Transport measurements of oxide heterostructures*, Diplomarbeit, Universität Augsburg, Deutschland (2004)
- [140] G. GAO, S. McMALL, M. SHEPARD, J. CROW, R. GUERTIN, *Thermal, magnetic and transport properties of single-crystal Sr_{1-x}Ca_xRuO₃ (0 ≤ x ≤ 1.0)*, Phys. Rev. B **56** (1) 321–329 (1997)
- [141] L. ANTOGNAZZA, K. CHAR, T. H. GEBALLE, L. L. H. KING, A. W. SLEIGHT, *Josephson coupling of YBa₂Cu₃O_{7-x} through a ferromagnetic barrier SrRuO₃*, Appl. Phys. Lett. **63** (7) 1005–1007 (1993)

- [142] J. MERCURIO, J. YI, M. MANIER, P. THOMAS, *Fabrication of SrRuO₃ powders and thin films by metalorganic decomposition*, J. Alloys Compd. **308** 77–82 (2000)
- [143] A. KAHN, A. LEYENDECKER, *Electronic energy bands in strontium titanate*, Phys. Rev. **135** (5A) A1321–A1325 (1964)
- [144] T. TOMIO, H. MIKI, *Control of electrical conductivity in laser deposited SrTiO₃ thin films with Nb doping*, J. Appl. Phys. **76** (10) 5886–5890 (1994)
- [145] M. CARDONA, *Optical properties and band structure of SrTiO₃ and BaTiO₃*, Phys. Rev. **140** (2A) A652–A655 (1965)
- [146] K. VAN BENTHEMA, C. ELSAESSER, R. FRENCH, *Bulk electronic structure of SrTiO₃ : Experiment and theory*, J. Appl. Phys. **90** (12) 6156–6164 (2001)
- [147] O. TIKHOMIROV, H. JIANG, J. LEVY, *Local ferroelectricity in SrTiO₃ thin films*, Phys. Rev. Lett. **89** (14) 147601 (2002)
- [148] H. BANDO, Y. OCHIAI, Y. AIURA, Y. HARUYAMA, T. YASUE, Y. NISHIHARA, *Metallic electronic states on SrTiO₃ (100) surface: An in situ conduction measurement*, J. Vac. Sci. Technol. A **19** (4) 1938–1941 (2001)
- [149] N. SHANTI, D. SARMA, *Electronic and electron doped SrTiO₃:SrTiO_{3-δ} and Sr_{1-x}La_xTiO₃*, Phys. Rev. B **57** (4) 2153–2158 (1998)
- [150] Z. ZHANG, W. SIGLE, M. RÜHLE, *Atomic and electronic characterization of the a[100] dislocation core in SrTiO₃*, Phys. Rev. B **66** 094108 (2002)
- [151] R. C. NEVILLE, B. HOENEISEN, C. A. MEAD, *Permittivity of strontium titanate*, J. Appl. Phys. **43** (5) 2124–2131 (1972)
- [152] H.-M. CHRISTEN, J. MANNHART, E. WILLIAMS, C. GERBER, *Dielectric properties of SrTiO₃ sputtered films*, Phys. Rev. B **49** (17) 12095–12104 (1994)
- [153] Y. WATANABE, J. BEDNORZ, A. BIETSCH, C. GERBER, D. WIDMER, A. BECK, S. WIND, *Current-driven insulator–conductor transition and nonvolatile memory in chromium-doped SrTiO₃ single crystals*, Appl. Phys. Lett. **78** (23) 3738–3740 (2001)
- [154] T. SHIMIZU, N. GOTOH, N. SHINOZAKI, H. OKUSHI, *The properties of Schottky junctions on Nb-doped SrTiO₃ (001)*, Appl. Surf. Sci. **117/118** 400–405 (1997)
- [155] A. YOSHIDA, H. TAMURA, K. GOTOH, H. TAKAUCHI, S. HASUO, *Electrical properties of Au/ and YBa₂Cu₃O_{7-x} / SrTi_{1-y}Nb_yO₃ diodes*, J. Appl. Phys. **70** (9) 4976–4981 (1991)

- [156] V. MOSHNYAGA, *Metal-insulator transition and magnetoresistance in manganite thin films: Lattice strain and disorder effects*, Habilitation, Georg-August-Universität, Göttingen, Deutschland (2004)
- [157] C. J. LU, Z. L. WANG, G. C. XIONG, G. J. LIAN, *Layered microdomains and columnar grains in epitaxial $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ films and $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3 / \text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ multilayers*, J. Mater. Res. **15** (11) 2454–2462 (2000)
- [158] C. ZENER, *Interaction between the d-shell in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure*, Phys. Rev. **82** (3) 403–405 (1951)
- [159] P. SCHIFFER, A. P. RAMIREZ, W. BAO, S. W. CHEONG, *Low temperature magnetoresistance and the magnetic phase diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$* , Phys. Rev. Lett. **75** (18) 3336–3339 (1995)
- [160] N. REYREN, S. THIEL, A. D. CAVIGLIA, L. FITTING-KOURKOUTIS, G. HAMMERL, C. RICHTER, C. W. SCHNEIDER, T. KOPP, A.-S. RUETSCHI, D. JACCARD, M. GABAY, D. A. MULLER, J.-M. TRISCONE, J. MANNHART, *Superconducting interfaces between insulating oxides*, Science **317** 1196–1199 (2007)
- [161] M. HUIJIBEN, G. RIJNDERS, D. H. A. BLANK, S. BALS, S. VAN AERT, J. VERBEECK, G. VAN TENDELOO, A. BRINKMAN, H. HILGENKAMP, *Electronically coupled complementary interfaces between perovskite band insulators*, Nat. Mat. **5** (7) 556–560 (2006)
- [162] N. NAKAGAWA, H. Y. HWANG, D. A. MULLER, *Why some interfaces cannot be sharp*, Nat. Mat. **5** (3) 204–209 (2006)
- [163] G. HERRANZ, M. BASLETIC, M. BIBES, C. CARRÉTÉRO, E. TAFRA, E. JACQUET, K. BOUZEHOANE, C. DERANLOT, A. HAMZIC, J.-M. BROTO, A. BARTHÉLÉMY, A. FERT, *Origin and perspectives of high mobility in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ structures*, Phys. Rev. Lett. **98** 216803 (2007)
- [164] A. KALABUKHOV, R. GUNNARSSON, J. BÖRJESSON, E. OLSSON, D. WINKLER, T. CLAESON, *Effect of oxygen vacancies in the SrTiO_3 substrate on the electrical properties of the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface*, Phys. Rev. B **75** 121404 (2007)
- [165] C. RICHTER, *Untersuchung des Feldeffektes an $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ -Heterostrukturen*, Diplomarbeit, Universität Augsburg, Deutschland (2007)
- [166] M. BASLETIC, J.-L. MAURICE, C. CARRÉTÉRO, G. HERRANZ, O. COPIE, M. BIBES, . JACQUET, K. BOUZEHOANE, S. FUSIL, A. BARTHÉLÉMY, *Mapping the spatial distribution of charge carriers in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostructures*, Nat. Mat. **7** (8) 621–625 (2008)

- [167] M. KAWASAKI, K. TAKAHASHI, T. MAEDA, R. TSUCHIYA, M. SHINOHARA, O. ISHIYAMA, T. YONEZAWA, M. YOSHIMOTO, H. KOINUMA, *Atomic control of the SrTiO₃ crystal surface*, Science **266** 1540–1542 (1994)
- [168] G. KOSTER, B. L. KROPMAN, G. J. H. M. RIJNDERS, D. H. A. BLANK, H. ROGALLA, *Quasi-ideal strontium titanate crystal surfaces through formation of strontium hydroxide*, Appl. Phys. Lett. **73** (20) 2920–2922 (1998)
- [169] A. LEITNER, C. T. ROGERS, J. C. PRICE, D. A. RUDMAN, D. R. HERMAN, *Pulsed laser deposition of superconducting Nb-doped strontium titanate thin films*, Appl. Phys. Lett. **72** (23) 3065–3067 (1998)
- [170] K. S. TAKAHASHI, D. JACCARD, K. SHIBUYA, T. OHNISHI, M. LIPPMAA, J.-M. TRISCONE, *Epitaxial growth and transport properties of Nb-doped SrTiO₃ thin films*, Proc. of SPIE **5932** 59321K (2005)
- [171] H. JARZINA, *Herstellung und Charakterisierung metallorganisch deponierter Pufferschichten für YBa₂Cu₃O_{7-δ}*, Dissertation, Georg-August-Universität, Göttingen, Deutschland (2003)
- [172] L. A. TIETZ, C. B. CARTER, D. K. LATHROP, S. E. RUSSEK, R. A. BUHRMAN, J. R. MICHAEL, *Crystallography of YBa₂Cu₃O_{6+x} thin film-substrate interfaces*, J. Mater. Res. **4** (5) 1072–1081 (1989)
- [173] I. HORCAS, R. FERNÁNDEZ, J. M. GÓMEZ-RODRÍGUEZ, J. COLCHERO, J. GÓMEZ-HERRERO, A. M. BARO, *WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*, Rev. Sci. Instrum. **78** 013705 (2007)
- [174] E. L. WOLF, *Principles of electron tunneling spectroscopy* (Oxford University Press, Inc., 1989)
- [175] A. DAIRE, *An improved method for differential conductance measurements challenges*, White Paper, Keithley (2005)
- [176] KEITHLEY, *Model 6221 AC and DC Current source*, User's Manual 622x-900-01 Rev. B (2005)
- [177] Mündliche Besprechung mit Herrn V. Moshnyaga (2008)
- [178] *N,N-Dimethylformamide*, Alfa Aesar, Sicherheitsdatenblatt gemäß 1907/2006/EG, Artikel31 (06.05.2008)
- [179] *Dimethylformamid*, Thieme RÖMPP Online (25.06.2008)
URL www.roempp.com

- [180] M. KALKUM, *Massenspektrometrische Methoden für die biochemische Proteomforschung: Identität, Primärstruktur und Prozessierung funktioneller Proteine der bakteriellen Konjugation*, Dissertation, Freien Universität Berlin, Deutschland (1999)
- [181] GeSim mbH (14.11.2008)
URL <http://www.gesim.de>
- [182] H. GUO, M. A. F. VAN DEN BOOGART, D. MARTROU, L. M. DOESWIJK, *Nanostenciling for fabrication and interconnection of nanopatterns and microelectrodes*, Appl. Phys. Lett. **90** 093113 (2007)
- [183] C. J. M. V. RIJN, G. J. VELDHUIS, S. KUIPER, *Nanosieves with microsystem technology for microfiltration applications*, Nanotechnology **9** 343–345 (1998)
- [184] J. M. C. VAN RIJN, *Nano and micro engineered membrane technology*, Membr. Sci. Tech., Vol. 10 (Elsevier B.V., 1st ed., 2004)
- [185] Telemeter Electronic für PiezoMotor®, *Piezo LEGS® Daten und Benutzeranweisungen* (2003)
URL <http://www.piezomotor.se/pages/PLtechnology.html>
- [186] Telefonat, Fa. Hasberg Schneider GmbH, (18.03.2008).
- [187] J. J. BROEKMAAT, *In-situ growth monitoring with scanning force microscopy during pulsed laser deposition*, Ph.D. Thesis, University of Twente, The Netherlands (2008)
- [188] L. DOESWIJK, G. RIJNDERS, D. BLANK, *Pulsed laser deposition: Metal versus oxide ablation*, Appl. Phys. A **78** 263–268 (2004)
- [189] Z. HAN, T. I. SELINDER, U. HELMERSSON, *Formation of Cu-rich particles on the surface of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin film grown by in situ off-axis sputtering*, J. Appl. Phys. **75** (4) 2020–2025 (1994)
- [190] P. B. MOZHAEV, F. RÖNNUNG, P. V. KOMISSINSKII, Z. G. IVANOV, G. A. OVSYANNIKOV, *Particle formation on the YBCO thin film surface: Effect of stoichiometry and substrate material*, Physica C **336** 93–101 (2000)
- [191] D. G. SCHLOM, J. MANNHART, *Encyclopedia of materials: Science and technology* (Elsevier Science Ltd., 2001), chap. High-temperature superconductors: Thin films and multilayers, 3806–3819
- [192] A. MARCU, C. GRIGORIU, W. JIANG, K. YATSUI, *Pulsed laser deposition of YBCO thin films in a shadow mask configuration*, Thin Solid Films **360** 166–172 (2000)

- [193] B. DAM, J. H. RECTOR, J. M. HUIJBREGTSE, R. GRIESSEN, *The transition from 2D-nucleation to spiral growth in pulsed laser deposited $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ films*, Physica C **296** 179–187 (1998)
- [194] F. FABBRI, G. PADELETTI, T. PETRISOR, G. CELENTANO, V. BOFFA, *Surface morphology of pulsed laser deposited $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ and $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin films on $SrTiO_3$ substrates*, Supercond. Sci. Technol. **13** 1492–1498 (2000)
- [195] G. A. FARNAN, M. P. MCCURRY, C. C. SMITH, R. J. TURNER, D. G. WALMSLEY, *Growth of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -thin films in pulsed laser deposition: Influence of target, substrate and deposition rate*, Supercond. Sci. Technol. **13** 262–272 (2000)
- [196] F. SANCHEZ, M. V. GARCIA-CUENCA, C. FERRATER, M. VALERA, G. HERRANZ, B. MARTINEZ, J. FONTCUBERTA, *Transition from three- to two-dimensional growth in strained $SrRuO_3$ films on $SrTiO_3(001)$* , Appl. Phys. Lett. **83** (5) 902–904 (2003)
- [197] K. TAMURA, Y. YOSHIDA, K. SUDOH, H. KUROSAKI, N. MATSUNAMI, I. HIRABAYASHI, Y. TAKAI, *Influence of the microstructure of the $SrTiO_3$ buffer layer on the superconducting properties of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ films*, Physica C **357-360** 1386–1389 (2001)
- [198] A. POMAR, M. COLL, A. CALVALLARO, J. GAZQUEZ, J. C. GONZALES, N. MESTRES, F. SANDIUMENGE, T. PUIG, X. OBRADORS, *All-chemical high- J_c $YBa_2Cu_3O_7$ multilayers with $SrTiO_3$ as cap layer*, J. Mater. Res. **21** (5) 1106–1116 (2006)
- [199] K. FUKUSHIMA, S. SHIBAGAKI, *Nb doped $SrTiO_3$ thin films deposited by pulsed laser ablation*, Thin Solid Films **315** 238–243 (1998)
- [200] P. A. LI, R. L. LO, C. C. CHI, *High quality $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ films with controllable in-plane orientations grown on yttria-stabilized zirconia substrates*, J. Appl. Phys. **99** 083506 (2006)
- [201] S. Y. LEE, K. Y. KANG, C. YOON, E. LEE, *Processing of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ superconducting thin films for microwave device applications*, SPIE **2156** 216–224 (1994)
- [202] E. HOLLMANN, O. VENDIK, A. Z. B. MELEKH, *Substrates for high- T_c superconductor microwave integrated circuits*, Supercond. Sci. Technol. **7** 609–622 (1994)
- [203] M. P. LISITSKIY, C. CAMERLINGO, M. SALVATO, A. VECCHIONE, M. RUSSO, *Improvement of the homo-biepitaxial YBCO film fabrication process on yttrium stabilized zirconia*, J. Phys. Conf. **43** 1135–1138 (2006)
- [204] Y. M. LAI, P. A. LIN, C. C. CHI, *A new 45° homo-biepitaxial YBCO grain boundary junction process fabricated using off-axis RF sputtering*, J. Phys. D: Appl. Phys. **40** 3670–3673 (2007)

- [205] L. J. VAN DER PAUW, *A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape*, Philips Res. Repts **13** (1) 1–9 (1958)
- [206] L. J. VAN DER PAUW, *A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape*, Philips Tech. Rev. **20** (8) 220–224 (1958/59)
- [207] J. T. KUCERA, J. C. BRAVMAN, *Transport characterisation of calcium-doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films*, Phys. Rev. B **51** (13) 8582–8590 (1995)
- [208] M. M. ABDELHADI, J. A. JUNG, *Phase-slip-like resistivity in underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$* , Phys. Rev. B **67** 054502 (2003)
- [209] M. M. ABDELHADI, J. A. JUNG, *Transformation of in-plane $\rho(T)$ in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ at fixed oxygen content*, Phys. Rev. B **68** 184515 (2003)
- [210] G. GHIGO, A. CHIODONI, R. GERBALDO, L. GOZZELINO, E. MEZZETTI, B. MINETTI, C. CAMERLINGO, G. CUTTONE, A. ROVELLI, *High current carrying networks of Josephson junctions in YBCO films*, Supercond. Sci. Technol. **12** 1059–1062 (1999)
- [211] K.-X. XU, A. A. ESSA, J.-S. BAO, *Non-ohmic dissipation in granular YBCO films with microwave radiation*, Physica C **321** 258–262 (1999)
- [212] R. GROSS, P. CHAUDHARI, D. DIMOS, A. GUPTA, G. KOREN, *Thermally activated phase slippage in high- T_c grain-boundary Josephson-junction*, Phys. Rev. Lett. **64** 228–231 (1990)
- [213] K. KADOWAKI, Y. SONGLIU, K. KITAZAWA, *Lorentz-force-independent dissipation in high-temperature superconductors*, Supercond. Sci. Technol. **7** 519–540 (1994)
- [214] H.-M. CHRISTEN, *Dielectric properties of perovskites with polar disorder ($\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$ and $\text{Pb}[\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]\text{O}_3$) and of SrTiO_3 films*, Thèse, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse (1994)
- [215] H. FREDERIKSE, W. THURBER, W. HOSLER, *Electronic transport in strontium titanate*, Phys. Rev. **134** (2A) A442–A445 (1964)
- [216] I. BURN, S. NEIRMAN, *Dielectric properties of donor-doped polycrystalline SrTiO_3* , J. Mat. Sci. **17** 3510–3524 (1982)
- [217] M. A. F. VAN DEN BOOGART, *Stencil lithography: An ancient technique for advanced micro- and nanopatterning* (Hartung-Gorre Verlag Konstanz, 2006)
- [218] J. A. DIAZ, O. CONTRERAS, J. M. SIQUEIROS, *Structural and electronic properties of $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) thin films deposited by PLD on (100) SrTiO_3 and (100) YSZ substrates at different temperatures*, Solid State Comm. **115** (11) 609–613 (2000)

- [219] P. TE RIELE, *Direct patterning of oxides by pulsed laser stencil deposition*, Ph.D. Thesis, Universiteit Twente, the Netherlands (2008)
- [220] W. RAITH (Ed.), *Vielteilchen Systeme* (Walter de Gruyter, 1992)
- [221] R. VAGLIO, C. ATTANASIO, L. MARITATO, A. RUOSI, *Explanation of the resistance-peak anomaly in nonhomogeneous superconductors*, Phys. Rev. B **47** (22) 15302–15303 (1993)
- [222] J. MOSQUEIRA, A. POMAR, A. DIAZ, J. A. VEIRA, F. VIDAL, *Resistivity anomalies above the superconducting transition in $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ crystals and non-uniformly distributed critical-temperature inhomogeneities*, Physica C **225** 34–44 (1994)
- [223] C.-H. KIM, I.-T. KIM, K.-S. HONG, T.-S. HAHN, *Origin of a-axis outgrowth in pulsed-laser-deposited $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin films from modified melt-textured grown targets*, Supercond. Sci. Technol. **14** 66–71 (2001)

Vielen herzlichen Dank!



Bill Atkinson, Martin Breitschaft, Toyoaki Eguchi, Birgitta Eisenschmid, Volker Eyert, Franz Giessibl, Christian Hackenberger, German Hammerl, Rainer Held, Alexander Herrberger, Janina Höck, Anna Horsche, Rainer Jany, Birgit Kießig, John Kirtley, Thilo Kopp, Michelle Kruize, Baris Kuru, Judith Leese, Yang Liao, Frank Lichtenberg, Florian Loder, Raymond Machunze, Thomas Mairoser, Jochen Mannhart, Stefan Meir, Tatsuji Nagaoka, Peter Neiß, Jing Peng, Christoph Richter, Eleonore Saladie, Christian Schiller, Darrell Schlom, Andreas Schmehl, Christoph Schneider, Martina Schmid, Cyril Stephanos, Stefan Thiel, Veronika Tinkl, Alexander Weber, Klaus Wiedenmann, Iris Xhango.

Alle diese Personen hatten großen Anteil an der tollen Arbeitsatmosphäre, die im Lehrstuhl geherrscht hat. Für die außergewöhnliche Unterstützung, die ihr mir entgegen gebracht habt, und für die tollen Gespräche bedanke ich mich bei euch ganz herzlich.

Prof. Dr. Jochen Mannhart, ich möchte Ihnen meinen ganzen Dank ausdrücken. Sie haben mich in Ihrem Lehrstuhl willkommen geheißen, mir die Möglichkeit gegeben, in der faszinierenden Welt der Oxide mitarbeiten zu dürfen und mir viel Vertrauen entgegen gebracht. Außerdem haben Sie mir ermöglicht, meine wissenschaftlichen und persönlichen Ansichten zu erweitern, sowohl durch die Teilnahme auf internationalen Konferenzen als auch durch die vielen Gäste und Veranstaltungen. Letztendlich möchte ich mich für die

Vielen herzlichen Dank!

großartigen Arbeitsbedingungen bedanken.

Prof. Dr. Armin Reller, vielen Dank für die spontane Übernahme der Zweitbegutachtung dieser Arbeit.

Dr. German Hammerl, wenn ich alles auflisten müsste, wofür ich dir Dankeschön sagen möchte, würde dies sehr lang werden. Die Zusammenarbeit mit dir an der Lochmaskenlithographie ist eine erlebnisreiche Zeit gewesen. Außerdem – wie jeder weiß – bist du unschlagbar, wenn es um L^AT_EX, Formatierungsregeln und sorgfältige Korrekturen geht. Vielen Dank für die vielen Stunden, die du in diese Arbeit investiert hast.

Dipl.-Ing. Alexander Herrnberger, es war mir immer ein Vergnügen, mit dir zusammen zu arbeiten. Wie oft bin ich in dein Büro gekommen und habe geschrien: Aleeeeex, Hiiiiilfe!!! Einmal sogar: Aleeeeex, die Kammer brennt! Und immer hast du eine Lösung gehabt. Außerdem verdanke ich dir die dreidimensionalen schematischen Darstellungen der zwei in dieser Arbeit entwickelten Schreibverfahren.

Dipl.-Phys. Raymond Machunze, zuerst danke ich dir für deine Mitarbeit an dem Inkjet-Schreibverfahren. Du bist mir eine große Hilfe gewesen. Zudem bist du solch ein fröhlicher Mensch, dass das Zusammensein mit dir im Büro sehr viel Spaß gemacht hat. Du hast immer ein offenes Ohr für mich gehabt.

Dipl.-Phys. Rainer Held, Dr. Frank Lichtenberg, Dr. Andreas Schmehl, Priv.-Doz. Dr. Christof Schneider und *Dipl.-Phys. Stefan Thiel*, meinen herzlichen Dank für Eure Geduld bei der Einweisung in die unterschiedlichen Geräte und für die Tipps & Tricks, die ihr mir dabei gegeben habt. AFM, Röntgendiffraktometrie, PLD und Transportmessungen versteht ihr wie kein anderer. Es war immer mitreißend und fruchtbar, mit euch zu arbeiten und zu diskutieren.

Prof. Dr. Darrell Schlom you always found time to discuss X-ray Diffraction with me and what's most important, you always had a good advice. Therefore I'd like to thank you.

Dipl.-Ing. Klaus Wiedenmann, ich möchte mich bei dir bedanken, da du dich um meine Sorgen in Sicherheitsfragen gekümmert hast. Weiterhin hast du viele Photos dieser Arbeit geschossen und mich dabei in die Welt der Photographie eingeführt.

Herrn Dr. Rudolf Hermann und *Herrn Dr. Jan Hans* vom Lehrstuhl für Festkörperchemie vielen Dank für Ihre spontane Hilfe bei chemischen Fragen.

Viele Bauteile, die in dieser Arbeit verwendet wurden, sind von der *feinmechanischen Werkstatt* angefertigt worden. Für die schnelle und qualitative Arbeit spreche ich meinen großen Dank aus. Insbesondere danke ich dir, *Andreas*, für die Montage der Inkjet-Kammer. Ebenfalls vielen Dank, *Tommy*, für die Fertigung vieler Teile der Lochmaskenlithographie.

Dr. Daniel Schultheiß, wie viele Zugfahrten und Wochenenden hast du meiner Arbeit gewidmet? Ohne deine akribischen Korrekturen und deine große Geduld wäre das Verfassen dieser Arbeit auf Deutsch nicht möglich gewesen. Zusätzlich bedanke ich mich bei dir für deine technische Hilfe bei der Erzeugung einiger Abbildungen, die sich in dieser Doktorarbeit befinden. Du hast es außerdem geschafft, mich für LyX, JabRef und jPicEdt zu begeistern.

Eleonore Saladie und *Birgitta Eisenschmid*, wenn es um Papierkrieg ging, wart ihr einfach die Besten. Ihr habt mir die Verwaltungsverpflichtungen sehr erleichtert. Vielen herzlichen Dank dafür. *Birgitta*, deine Tür ist immer für mich auf gewesen. Dafür möchte ich mich ganz warmherzig bedanken.

Dipl.-Phys. Martin Breitschaft, Dipl.-Phys. Birgit Kießig, Dipl.-Phys. Christoph Richter und *Thomas Mairoser* meine «Büromitbewohner», vielen herzlichen Dank sowohl für die fruchtbare wissenschaftliche Diskussionen als auch für die Schokoladenpausen und die gute Atmosphäre in Büro. *Thomas*, vielen Dank zusätzlich für deine Hilfe bei dem Erstellen des Schaltplanbilds.

Die Hilfe, die man von Arbeitskollegen erhält, ist wichtig. Die Unterstützung der Familie und Freunde ist jedoch nicht weniger zu schätzen.

Yvonne und *Stefan*, vielen Dank für eure Freundschaft und den Spaß, den wir miteinander hatten. Am besten fand ich die Sonntagsspaziergänge mit anschließendem «goûter»...:o)

Durant ma thèse et l'expatriation allemande qui lui est associée, ce fut toujours d'un grand soutien de savoir ma famille et mes amis présents. Un coup de téléphone, un email, une lettre, une rencontre même brève et tout allait mieux. Merci à vous tous.

Je profite ici de l'occasion pour remercier mes parents et leur formuler toute ma gratitude. Merci *maman* et *papa* pour votre générosité, votre patience, votre compréhension et votre soutien à n'importe quelle heure du jour et de la nuit. À regret vous avez compris qu'un enfant doit un jour voler de ses propres ailes. Certains enfants s'envolent malheureusement plus loin que d'autres pour achever leur bonheur. Enfin merci d'avoir acheté un «chut». J'essayerai de m'en souvenir lorsque mon tour viendra. :o)

Merci *Manou, Eva* et *Jeannine* pour vos lettres. C'est un bonheur d'avoir trois grands-mères comme vous.

Mamie je t'envoie de tendres pensées parce que tu es et resteras toujours dans mon coeur.

Als Letztes und am Meisten danke ich dir, mein *Dany*. Die Liebe und die unermüdliche Geduld, die du mir entgegen gebracht hast, sind unbezahlbar, und ich weiß sie sehr zu schätzen. Das Zusammenleben mit dir ist einfach wunderschön.

Un grand merci à vous tous!

Lebenslauf

Persönliche Daten

Marilyn Gleyzes
geboren am 17.09.1982 in Toulouse (Frankreich)

Schulbildung

09/1988–06/1992 Grundschule Ecole Ste Foy, Toulouse, Frankreich
09/1992–06/1996 Collège St Louis, Toulouse, Frankreich
09/1996–06/1997 Lycée Pierre de Fermat, Toulouse, Frankreich
09/1997–06/1999 Lycée Emilie de Rodat, Toulouse, Frankreich
Juni 1999 Baccalauréat général série S (Abitur mit naturwissenschaftlichem Schwerpunkt)

Studium

1999–2001 Classes préparatoires aux grandes écoles (CPGE), Lycée Saliège, Balma, Frankreich
2001–2004 Diplomstudium, Materialwissenschaft, Strasbourg, Frankreich

- 07–08/2002, Praktikum bei Airbus, Stade, Deutschland
- 07–10/2003, Praktikum bei Hexcel, Duxford, England
- Diplôme d'ingénieur (Master's Degree) ECPM (Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux)
- DEA Chemie und Physik der Polymer-, Material- und Oberflächenwissenschaft, Université Louis Pasteur
- Diplomarbeit, IPCMS (Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg), Strasbourg
Thema: Flüssige Kristalle

2004–2008 Dissertation, Universität Augsburg, Deutschland
Lehrstuhl für Experimentalphysik VI
Thema: Oxidelektronik

Augsburg, den 17. November 2008

