

DIPLOMARBEIT

Herstellung und Untersuchung dünner
Wismutschichten auf
gitterunangepassten Substraten

Institut für Festkörperphysik
Friedrich-Schiller-Universität Jena

eingereicht von: Christian Patzig
geboren am: 10.10.1980

in: Weida

1. Gutachter:

Prof. Dr. Paul Seidel

2. Gutachter:

PD Dr. Frank Schmidl

Tag der Verleihung des Diploms:

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	3
2	Grundlagen	5
2.1	Schichtwachstum und Texturbildung	5
2.1.1	Schichtwachstum	5
2.1.2	Texturierung	6
2.2	Wismut	7
2.3	Verwendete Abscheidemechanismen	9
2.3.1	Thermisches Verdampfen	9
2.3.2	Pulsed Laser Deposition (PLD)	10
2.4	Verwendete Methoden der Charakterisierung der Schicht	11
2.4.1	Methoden der Röntgendiffraktometrie (XRD) an ebenen Schichten	11
	Bragg-Brentano-Methode	11
	Doppelkristalldiffraktometrie (DKD)	13
2.4.2	Fokussierende XRD - Verfahren an gekrümmten Schichten	14
	Verfahren zur horizontalen Fokussierung	14
	Verfahren zur vertikalen Fokussierung	14
2.4.3	Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS)	15
3	Durchführung der Experimente	16
3.1	Thermisches Verdampfen : B30 - Anlage	16
3.2	PLD: KrF-Excimer-Laser	16
3.3	Ionenstrahlätzprozess	17
3.4	RBS	18
3.5	XRD	19
3.5.1	Bragg-Brentano-Diffraktometer	19
3.5.2	DKD	19
3.5.3	horizontale Fokussierung	20
3.5.4	vertikale Fokussierung	20
4	Ergebnisse und Diskussion 1: ebene Glassubstrate	21
4.1	Thermisch verdampfte <i>Bi</i> - Schichten auf Glas	21
4.1.1	Ratenabhängigkeit der Textur	21
4.1.2	Substrattemperaturabhängigkeit der Textur	22
4.1.3	Schichtdickenabhängigkeit der Textur	23
4.1.4	Zusammenfassung	24
4.2	Mittels PLD deponierte <i>Bi</i> - Schichten auf Glas	24
4.2.1	Bei der Abscheidung auftretende Probleme	24
4.2.2	Abscheidung direkt auf Glas	25
	Laserenergiedichtenabhängigkeit der Textur	25

	Substrattemperaturabhängigkeit der Textur	26
	Winkelabhängigkeit der Textur	28
	Zusammenfassung	29
4.2.3	Abscheidung auf gedampfte Keimschichten	30
	Laserenergiedichtenabhängigkeit der Textur	31
	Substrattemperaturabhängigkeit der Textur	34
	Keimschichtdickenabhängigkeit der Textur	35
	Schichtdickenabhängigkeit der Textur	37
	Winkelabhängigkeit der Textur	40
	Abhängigkeit der Textur von weiteren Parametern	42
	”intrinsische” Keimschichten	42
	Bestimmung des integralen Reflexionsvermögens	44
	Zusammenfassung	46
5	Ergebnisse und Diskussion 2: gebogene Glassubstrate	48
5.1	Messung der horizontalen Fokussierung	48
5.2	Messung der vertikalen Fokussierung	50
6	Fazit	52
	Literaturverzeichnis	54
	Anhang	56

1 Einleitung und Motivation

Die Herstellung dünner Schichten ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen und reger Forschung, da die fortschreitende Miniaturisierung in vielen Gebieten moderner Technik zum Beherrschen der Dünnschichttechnologie und zum Verständnis der Vorgänge beim Schichtwachstum zwingt. Schichten von hoher kristalliner Qualität werden in der Regel nur epitaktisch (griechisch $\epsilon\pi\iota$ - *platziert* und $\tau\alpha\xi\iota\zeta$ - *Anordnung*), also gitterangepasst, auf geeignete Substratmaterialien abgeschieden. Hierbei wird der entstehenden Schicht eine Gitterstruktur, nämlich jene des Substrates, "angeboten", auf welcher ein orientiertes Wachstum möglich ist.

Weniger bekannt und untersucht ist jedoch das Wachstum dünner Schichten auf amorphen Materialien. In der vorliegenden Arbeit wurde nun ein solches nicht-epitaktisches Wachstum untersucht, indem *Wismut* (im Folgenden durch sein Elementsymbol *Bi* abgekürzt) mithilfe thermischen Verdampfens und des Verfahrens der gepulsten Laserabscheidung (Pulsed Laser Deposition, PLD) auf (amorphes) Floatglas abgeschieden wurde.

Es wurden zum einen Schichten untersucht, welche mittels thermischen Verdampfens bzw. PLD *direkt* auf das amorphe Substratmaterial aufgebracht wurden, und zum anderen wurde versucht, ein epitaktisches Wachstum bei der PLD zu stimulieren, indem mit diesem Verfahren *Bi*-Schichten auf vorher gedampfte *Keimschichten* aus *Bi* abgeschieden wurden.

Die Charakterisierung der Schichten erfolgte mit Hilfe verschiedener Methoden der Röntgendiffraktometrie (XRD), sowie mittels Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*, RBS) und Scanning-Electron-Microscopy (SEM)¹.

Des Weiteren wurde untersucht, wie sich die erreichten Ergebnisse der Schichten auf ebenen Substraten auf gekrümmte Substrate übertragen lassen, und die Anwendbarkeit der *Bi*-Schichten auf gekrümmten Substraten im Sinne einer fokussierenden Röntgenoptik wurde getestet, indem auf zylindrisch gebogene Glassubstrate *Bi* abgeschieden und horizontale und vertikale Fokussierung einer spaltförmigen Röntgenquelle geprüft wurden.

Das erfolgreiche Herstellen dünner, gebogener, aber dennoch gerichteter *Bi*-Filme hoher Röntgenreflektivität wäre ein erster Schritt auf dem Weg zur Herstellung von Röntgenoptiken mit sehr hoher Zeitauflösung, welche zum Beispiel in Experimenten mit laserinduzierten Röntgenemissionsquellen ihre Anwendung finden. Solche Quellen emittieren ultrakurze Röntgenpulse mit typischen Pulszeiten von $t_{Puls} \approx (100...600)fs$. Aufgrund der isotropen Ausstrahlungscharakteristik und der sehr kurzen Pulszeiten ist hierfür eine Optik nötig, welche eine große Apertur mit möglichst geringer zeitlicher Verschmierung verbindet, um den ultrakurzen Puls nicht unnötig zu verlängern, was zu geringerer zeitlicher Auflösung führen würde. Diese durch die Optik verursachte zeitliche Verbreiterung des Pulses hängt unmittelbar von der Absorptionstiefe und Dicke des verwendeten Kristalles (bzw. der verwendeten Schicht) ab. Die Herstellung sehr dünner Einkristalle und

¹An einer Schicht wurden auch Röntgen-Photo-Spektroskopie (XPS) - und Atomkraftmikroskopie (AFM) - Versuche durchgeführt, jedoch nicht vom Autor persönlich (siehe Anhang A.5).

deren Biegung in jede gewünschte Form ist aber derzeit noch nicht möglich. Eine attraktive und kostengünstige Alternative ist daher durch die Herstellung dünner, dennoch orientiert wachsender (poly-)kristalliner Schichten auf vorher gebogene, amorphe Substrate gegeben.

Vorrangiges Ziel der Arbeit war daher, die Abscheideparameter so zu optimieren, dass die entstehende *Bi*-Schicht möglichst gerichtet auf dem amorphen Material wächst (Verbesserung der *out-of-plane* - Textur, siehe Abschnitt 2), um somit ein hohes Reflexionsvermögen der Schicht zu erreichen.

2 Grundlagen

2.1 Schichtwachstum und Texturbildung

2.1.1 Schichtwachstum

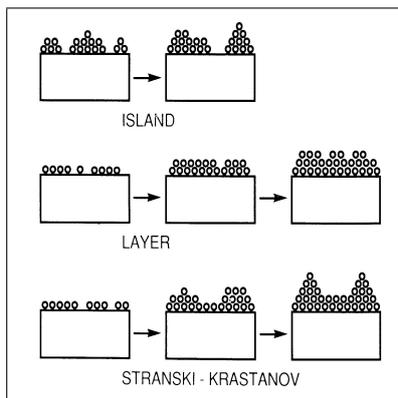


Abbildung 2.1: Wachstumsmoden (aus [1])

Das Wachstum dünner Schichten ist ein hochkomplexer Prozess, welcher theoretisch noch nicht völlig durchdrungen und nach wie vor Gegenstand reger Forschung ist. In der Literatur findet man zum einen theoretische Modelle, welche entweder auf thermodynamischen Überlegungen wie bei der sogenannten *Kapillartheorie* oder auf atomistischen Nukleationsmodellen wie bei der Theorie nach *Walton* und *Rhodin* basieren, bei welcher die Rolle einzelner Atome und Cluster bei der Keimbildung nach statistischen Methoden behandelt wird, und zum anderen empirisch hergeleitete *Zonenmodelle*, welche nur für spezielle Abscheidemechanismen Gültigkeit besitzen, wie zum Beispiel das *Strukturzonenmodell nach Movchan* und *Demchihin* für dicke, gedampfte Schichten und das erweiterte

Strukturzonenmodell nach Thornton, welches für gesputterte Metallschichten entwickelt wurde. Allen Modellen ist eine starke Abhängigkeit der Struktur der wachsenden Schicht von Abscheiderate und Substrattemperatur¹ gemein. Auch spielt bei den Strukturzonenmodellen der Einfluss von Abschattungseffekten, Oberflächen- und Volumendiffusion, Desorption von Teilchen sowie der Einbau von Versetzungen und Fehlstellen in die wachsende Schicht eine Rolle für Wachstum und kristallographische Orientierung der Schicht. Ein kurzer Abriss dieser Modelle findet sich zum Beispiel in [1]. Für den PLD - Prozess gibt es kein solches Modell, allerdings sind die Ergebnisse von Thornton für gesputterte Schichten prinzipiell übertragbar.

Drei Basiswachstumsmoden werden zumeist unterschieden, siehe Abbildung 2.1:

a Inselwachstum (*Volmer - Weber - Wachstum*)

Inselwachstum tritt auf, wenn sich die ersten stabilen Konglomerate von Teilchen auf dem Substrat formen und in drei Dimensionen wachsen, also Inseln bilden. Diese Wachstumsform erscheint vor allem dann, wenn die Atome oder Moleküle der abzuschcheidenden Schicht stärker untereinander als zum Substrat gebunden sind. Inselwachstum erwartet man daher also meist in nicht-epitaktischen Systemen, zum Beispiel auf amorphen Substraten.

b Lagenwachstum (*Frank - van der Merwe - Wachstum*)

Hier geschieht die Ausbreitung der ersten stabilen Cluster fast ausschließlich lateral

¹Die Zoneneinteilung beider Modelle beruht auf dem Verhältnis von Substrat- zu Schmelztemperatur, T_S/T_M

zum Substrat, was dann eintritt, wenn die Bindung der ankommenden Teilchen zum Substrat größer ist als untereinander. Lagenwachstum ist ein typisches Phänomen in homoepitaktischen Systemen.

c Stranski-Krastanov-Wachstum

Hierbei handelt es sich um einen Wachstumsmodus, welcher durch Inselwachstum auf vorher gebildeten Monolagen gekennzeichnet ist. Es handelt sich also um eine Mischform aus den anderen beiden Wachstumsmodi. Dies tritt beispielsweise dann auf, wenn in (hetero-)epitaktischen Systemen eine Gitterfehlانpassung zwischen Substrat und Schicht, ein so genannter *lattice misfit*, vorliegt. Es bilden sich zunächst verspannt aufwachsende Monolagen, bis die Verspannung durch Einbau von Versetzungen reduziert wird, was anschließend zu Inselwachstum führen kann.

2.1.2 Texturierung

In diesem Abschnitt soll kurz dargelegt werden, welche verschiedenen Arten der Texturbildung beim Schichtwachstum auftreten können, siehe auch Abbildung 2.2 und [16].

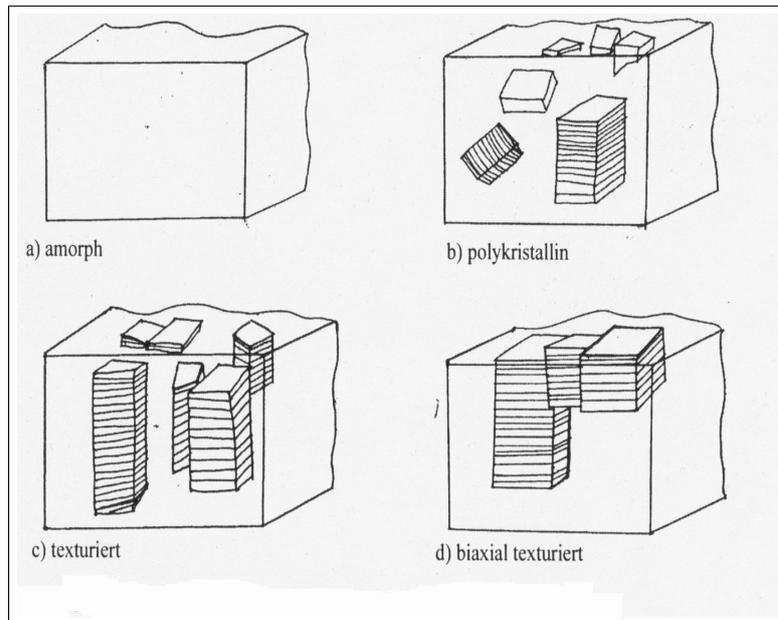


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung verschiedener Texturtypen (aus [11]).

(1) **einkristallin, "perfekt" epitaktisch:**

Definiert als ausgedehnt einkristalline Schicht, welche die Orientierung des (einkristallinen) Substrates perfekt wiedergibt.

(2) **texturiert**

Hier zeigt die Orientierungsverteilung der Schicht Vorzugsrichtungen, allerdings nicht von einkristalliner Qualität. Gibt es eine Vorzugsorientierung senkrecht zur Substratoberfläche, spricht man von einer *out-of-plane* - Textur, bei Vorhandensein einer Vorzugsorientierung lateral zur Substratoberfläche spricht man von einer *in-plane* - Textur, treten beide Typen auf, spricht man von *biaxialer* Texturierung.

Biaxiale Texturierung tritt fast ausschließlich in epitaktischen Systemen auf. Typischerweise sind die Kristallite senkrecht zur Substratoberfläche völlig ausgedehnt, aber lateral in ihrer Ausdehnung begrenzt (Korngrenzen, Versetzungen etc.).

(3) **texturiert polykristallin**

Die einzelnen Kristallite sind nicht völlig zufällig verteilt und zeigen eine Vorzugsorientierung, häufig in *out-of-plane* - Richtung. Die Kristallitgröße ist typischerweise geringer als die Schichtdicke und eine *in-plane* - Orientierung ist selten vorhanden. Diese Wachstumsform tritt meist in nicht- oder heteroepitaktischen Systemen auf.

(4) **perfekt polykristallin**

Die einzelnen Kristallite sind zufällig in der Schicht verteilt, von ihren Ausmaßen her wesentlich kleiner als Dicke und laterale Ausdehnung der Schicht, und zeigen keine Vorzugsorientierung.

(5) **amorph**

In amorphen Schichten gibt es keine Kristallite, es tritt zwischen den Atomen oder Molekülen nur eine Nahordnung, aber keine Fernordnung auf. Es lässt sich also kein Kristallgitter definieren, da keine Translationssymmetrie vorliegt.

2.2 Wismut

Das Halbmetall Wismut kristallisiert im trigonalen Kristallsystem (Raumgruppe $R\bar{3}m$), seine Elementarzelle wird also in der Regel rhomboedrisch oder hexagonal beschrieben. Abbildung 2.3 zeigt beide Elementarzellen gleichzeitig (der Index *rb* steht für rhomboedrisch und der Index *hex* für hexagonal). In dieser Arbeit wird durchgängig die hexagonale Indizierung verwendet.

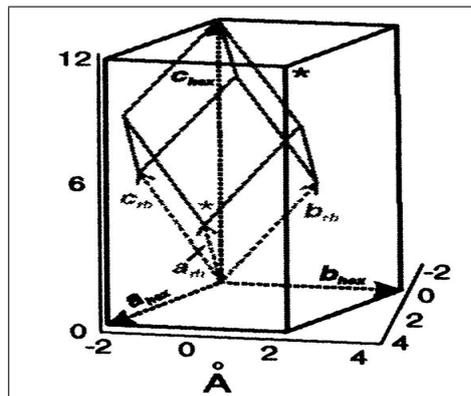


Abbildung 2.3: Elementarzelle von *Bi* (aus [14]).

In Tabelle 2.1 finden sich die Gitterkonstanten für beide Elementarzellentypen (aus [6]). Die Dichte des kristallinen Feststoffes beträgt $\rho = 9.807g/cm^3$, die Schmelztemperatur $T_M = 271.4^\circ C$, der Schmelzpunkt ist also verglichen mit gängigen Metallen sehr niedrig. *Bi* verdampft unter Normaldruckbedingungen bei $T_V = 1564^\circ C$. Die Massenabsorptionskoeffizienten für $Cu_{K\alpha}$ - und $Ti_{K\alpha}$ - Röntgenstrahlung für *Bi* betragen nach [7] $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Cu} = 245cm^2/g$ bzw. $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Ti} = 1050cm^2/g$.

Parameter	hexagonal	rhomboedrisch
a	0.4546nm	0.4746nm
b	0.4546nm	0.4746nm
c	1.186nm	0.4746nm
α	90°	57.24°
β	90°	57.24°
γ	120°	57.24°

Tabelle 2.1: Gitterparameter von *Bi* in hexagonaler und rhomboedrischer Beschreibung.

Zwei in dieser Arbeit häufig vorkommende Netzebenen sollen in Tabelle 2.2 noch gesondert betrachtet werden.

	hexagonal	rhomboedrisch	Strukturamplitude F'
hkl	003	111	106.63
hkl	012	011	420.77

Tabelle 2.2: In dieser Arbeit häufig gebrauchte Netzebenen und deren Strukturamplituden.

Abbildung 2.4 vermittelt einen Eindruck davon, wie die $Bi(00n)$ - Netzebenen und die $Bi(012)$ - Netzebenen beschaffen sind. Wie man in Abbildung 2.4(a) sieht, gibt die Anordnung der Atome in c -Achsen - Richtung die hexagonale Symmetrie der Elementarzelle wieder.

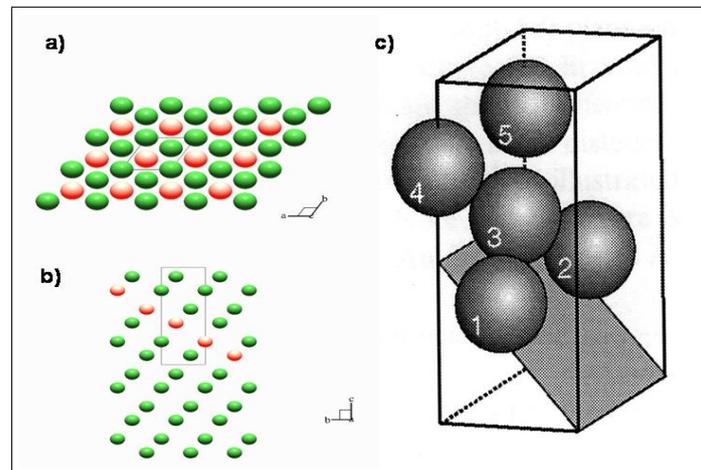


Abbildung 2.4: (a) Blick entlang der hexagonalen c -Achse auf die $Bi(00n)$ Ebenen, (b) seitlicher Blick auf die Elementarzelle von *Bi*, rot hervorgehoben: Atome der $Bi(012)$ - Ebene (erstellt mit dem Programm BONES AND STICKS) , (c) $Bi(012)$ - Ebene (aus [14]). Die Atome 1,2,4 und 5 in (c) liegen in einer Ebene, während Atom 3 um 0.021nm außerhalb dieser Ebene liegt. Die $Bi(012)$ - Anordnung wird in der Literatur als pseudokubisch beschrieben (siehe [14],[17]), da die Atome 1,2,4 und 5 ein verzerrtes Quadrat bilden.

Abbildung 2.4(b) zeigt einen seitlichen Blick auf die Elementarzelle, wie man erkennt, sind die Atome der $Bi(012)$ - Ebenen leicht versetzt zueinander angeordnet.

Ein wichtiges Kriterium zur Erklärung des bevorzugten Wachstums bestimmter kristallografischer Orientierungen ist die Oberflächenenergie E_S der Atome in Ebenen verschiedener Orientierung. Obwohl die Oberflächenenergie der Teilchen in bestimmten Netzebenenorientierungen im *Bi*-Kristall nicht einfach zu berechnen ist, lässt sich zumindest für die beiden genannten Netzebenen ein Vergleich durchführen. In der *Bi*(012) - Ebene finden sich 5 Atome auf einer Fläche von $A_{(012)} = 0.216nm^2$, in der *Bi*(003) - Ebene liegen 5 Atome auf einer Fläche von $A_{(003)} = 0.179nm^2$. Bezogen auf die Gitterkonstante a der hexagonalen Elementarzelle beträgt die Atomdichte der *Bi*(012) - Ebenen also $4.79/a^2$, die der *Bi*(003) - Ebenen $5.80/a^2$. Die *Bi*(003) - Fläche ist also dichter bepackt und hat daher eine höhere Oberflächenenergie als die *Bi*(012) - Ebene, da mehr Energie aufgewandt werden müsste, um die Bindung zu brechen (siehe auch [22]).

In der Literatur werden verschiedene Methoden beschrieben, dünne *Bi*-Schichten abzuscheiden. Epitaktisches Wachstum gelingt unter anderem auf $BaF_2(111)$ (*lattice misfit* von 3.6% zur *Bi*(012) - Netzebene) mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE), siehe zum Beispiel [19], [20]. Auf *Au*(111) wurde einkristallines Wachstum von *Bi*(012) mittels Elektrolyse berichtet ([14]), interessanterweise kann einkristallines Wachstum von *Bi*(003) auch auf dünnen Goldschichten, welche zuvor auf *Si*(100) gesputtert wurden, mittels Elektrolyse und anschließendem Tempern erreicht werden, allerdings geben die Autoren in [21] leider keine Auskunft über die kristalline Qualität und Orientierung der Goldschicht.

2.3 Verwendete Abscheidemechanismen

2.3.1 Thermisches Verdampfen

Beim thermischen Verdampfen (Widerstandsverdampfen) wird das zu verdampfende Material in einem Verdampferschiffchen (meist aus einem hochschmelzendem Material wie Wolfram) durch Widerstandserhitzung im Vakuum verdampft. Wird von einer ebenen Quelle die Masse m verdampft, gilt für den Teilchenfluss Φ auf ein unter dem Winkel ϕ zur Quelle angebrachtes Substrat (siehe [1]):

$$\Phi \propto \cos^n(\phi) \quad (2.1)$$

Es bildet sich also eine keulenförmige Dampf Wolke aus, deren Form durch die \cos^n - Verteilung gegeben ist, wobei beim thermischen Verdampfen gilt: $n \approx 3.5 \dots 4$.

Für die mittlere kinetische Energie E_{kin}^{Dampf} der verdampften Teilchen, welche das Substrat erreichen, gilt:

$$E_{kin} = \frac{3}{2}k_B T, \quad (2.2)$$

mit der Boltzmannkonstante k_B und der Temperatur T . *Bi* verdampft unter Normaldruckbedingungen bei $T_V = 1564^\circ C$, im Vakuum liegt diese Temperatur druckabhängig deutlich darunter. Schätzt man die Temperatur mit $1000^\circ C$ ab, ergibt sich somit eine Teilchenenergie von $E_{kin}^{Dampf} \approx 0.1eV$. Am Substrat kommt es allerdings auch zu einem Energieeintrag durch freiwerdende Kondensationsenergie E_{kond} , wenn die *Bi*-Partikel aus der Dampfphase in den festen Aggregatzustand übergehen. Diese wird für *Bi* in [8] durch bolometrische Messungen zu $E_{kond}^{Dampf} = 1.13eV$ angegeben. In der Summe ergibt sich also ein Energieeintrag am Substrat von $E_{Bi}^{Dampf} \approx (1.2 \dots 1.3)eV$.

2.3.2 Pulsed Laser Deposition (PLD)

Beim PLD - Prozess wird ein gepulster Laser auf das Target fokussiert. Die Energie des meist nur wenige ns langen Pulses wird durch Absorption in das Target übertragen. Für die Laserintensität im Target wird in der Literatur eine exponentielle Abhängigkeit angegeben:

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z}, \quad (2.3)$$

wobei z die Ausbreitungsrichtung senkrecht zur Oberfläche in das Target hinein und α den Absorptionskoeffizienten des Targetmaterials beschreibt. Es wird eine möglichst geringe Eindringtiefe $1/\alpha$ angestrebt, um die Laserenergie möglichst effektiv an der Targetoberfläche umsetzen zu können (siehe [9]). Vereinfacht gesagt, wechselwirkt die einfallende Strahlung zunächst mit den Leitungselektronen des Targetmaterials, welche dann die Energie durch Stöße an das Gitter abgeben. Aufgrund der im Vergleich zum Fokusradius sehr geringen Eindringtiefe wird nur eine dünne Oberflächenschicht des Targetmaterials erhitzt, wobei eine hohe Energiedichte zur Überhitzung und damit zur Ausbildung eines Plasmas über der Targetoberfläche führt. Das entstandene Plasma nimmt weiter Energie des (abklingenden) Laserpulses auf und expandiert adiabatisch ins Vakuum. Erreicht die Plasmafackel das Substrat, kommt es zur Schichtabscheidung. Wie bei der Verdampfung gehorcht der Teilchenfluss einer \cos^n - Verteilung, wobei die Werte für n in der Literatur stark unterschiedlich angegeben werden und von vielen Faktoren abhängen (Einfallswinkel der Laserstrahlung,...). Im Regelfall gilt allerdings immer, dass der Teilchenstrom bei der PLD stärker gerichtet ist als jener bei dem Verdampfungsprozess.

Die Bildung so genannter *Droplets* wird durch Unebenheiten der Targetoberfläche verursacht, welche durch deren Aufschmelzen bei jedem Laserpuls weiter in das Target hineinwachsen, bis sich schließlich ein ungeschmolzenes Stück Targetmaterial von makroskopischem Ausmaß vom Target löst. Das Auftreten von Droplets in der wachsenden Schicht wird häufig als strukturstörender Faktor angesehen. Um die Dropletzahl minimal zu halten, ist ein häufiges Glattschleifen der Targetoberfläche nach dem PLD - Prozess vonnöten. Weiterführende Erklärungen finden sich beispielsweise in [9].

Beim PLD-Prozess ist die Energie der das Substrat erreichenden Teilchen wesentlich größer als beim thermischen Verdampfen. Die kinetische Energie von durch KrF - Laserstrahlung abgeschiedenen Bi -Partikeln wird in [18] zu $E_{Bi}^{PLD} \approx 200eV$ bei einer Energiedichte von $2J/cm^2$ am Target angegeben, was größenordnungsmäßig der in dieser Arbeit verwendeten Energiedichte entspricht. Andererseits wird in [10] der Energieeintrag am Substrat mit nur $E_{Bi}^{PLD} \approx (20...30)eV$ angegeben, allerdings fehlt hier eine Angabe über die Energiedichte am Target (es ist allerdings davon auszugehen, dass sie nicht viel geringer als die in dieser Arbeit verwendete war). Geht man also davon aus, dass die "wahre" Energie der Bi -Partikel, welche durch PLD abgeschieden das Substrat erreichen, zwischen diesen beiden Werten liegt, ergibt sich für den PLD-Prozess eine Teilchenenergie, welche gut 2 Größenordnungen über jener des Verdampfungsprozesses liegt, und für die kinetische Energie der Teilchen, welche bei beiden Prozessen das Substrat erreichen, ein noch extremeres Verhältnis:

$$\frac{E_{Bi}^{PLD}}{E_{Bi}^{Dampf}} \approx 10^2 \quad \frac{E_{Bi(kin)}^{PLD}}{E_{Bi(kin)}^{Dampf}} \approx 10^3 \quad (2.4)$$

2.4 Verwendete Methoden der Charakterisierung der Schicht

2.4.1 Methoden der Röntgendiffraktometrie (XRD) an ebenen Schichten

Die grundlegende Gleichung der Röntgendiffraktometrie ist die *Bragg*-Gleichung,

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin(\theta) \quad (2.5)$$

welche in bekannter Weise beschreibt, wie Netzebenen (hkl) im Kristall mit gegebenem Abstand d_{hkl} zu konstruktiver Interferenz von unter dem Bragg-Winkel θ einfallender Strahlung der Wellenlänge λ führen, solange nicht innere Symmetrien im Kristall zur Intensitätsverminderung oder gar Auslöschung des Reflexes führen (Die Auslöschungsgesetze finden sich zum Beispiel in [3]).

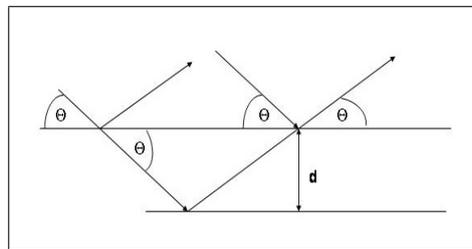


Abbildung 2.5: Zur Erklärung der Bragg - Gleichung.

n bezeichnet die Ordnung des Reflexes. Die geometrische Herleitung von Formel (2.5) kann man sich in Abbildung 2.5 veranschaulichen: Es kommt zur Interferenz, wenn die Weglängendifferenz von an benachbarten Netzebenen (hkl) gestreuter Strahlung einem ganzzahligen Vielfachen von λ entspricht.

Bragg-Brentano-Methode

Eine bewährte Methode, um die *out-of-plane* - Textur einer Schicht zu ermitteln, ist die Verwendung eines Diffraktometers in der Bragg-Brentano-Anordnung, siehe Abbildung 2.6. Die zu untersuchende Schicht kann im verwendeten Diffraktometer auf einer sogenannten *Eulerwiege* angebracht werden, welche das Einstellen beliebiger Winkel ω , ϕ und χ um die entsprechenden Achsen (vgl. Abbildung 2.7) ermöglicht. Interessiert nur die *out-of-plane* - Textur, wird wie folgt (symmetrisch) gemessen: bei festen Winkeln $\phi = 0^\circ$ und $\chi = 0^\circ$ wird ein $\omega - 2\theta$ - Scan durchgeführt, das heißt die Schicht wird um die ω -Achse relativ zum einfallenden Strahl gedreht, während der Detektor auf dem Goniometerkreis jeweils um den doppelten Winkel 2ω mitgeführt wird. Immer dann, wenn der Winkel ω einem Winkel θ entspricht, welcher Gleichung (2.5) erfüllt, steht der Detektor automatisch an der richtigen Position, um die reflektierte Strahlung zu empfangen. Auf diese Weise erhält man Informationen über Netzebenen, welche parallel zur Oberfläche des Substrates liegen. Trägt man die gemessene Intensität über 2θ auf, kann man daraus die *out-of-plane* - Struktur der Schicht erkennen.

Um ein Maß dafür zu finden, wie gut die *out-of-plane* - Orientierung, welche man im $\omega - 2\theta$ - Scan gefunden hat, ist, nimmt man eine so genannte *Rockingkurve* auf: hierzu stellt man den Detektor auf eine Winkelposition 2θ , unter welcher ein Reflex gefunden wurde, und bewegt die Schicht um den Winkel $\omega = \frac{1}{2} \cdot 2\theta$ herum, man "rockt" sie also um den Winkel θ . Die Halbwertsbreite (Full width at half maximum, FWHM) der so entstehenden Kurve mit Voigtprofil ist ein Maß für die Orientierungsverteilung der Kristallite bezüglich des Normalenvektors der Substratoberfläche. Anders gesagt: Je schmaler die Halbwertsbreite der Rockingkurve, desto weniger Netzebenen sind verkippt zur Substratoberfläche vorhanden, und desto besser ist die *out-of-plane* - Orientierung der Schicht.

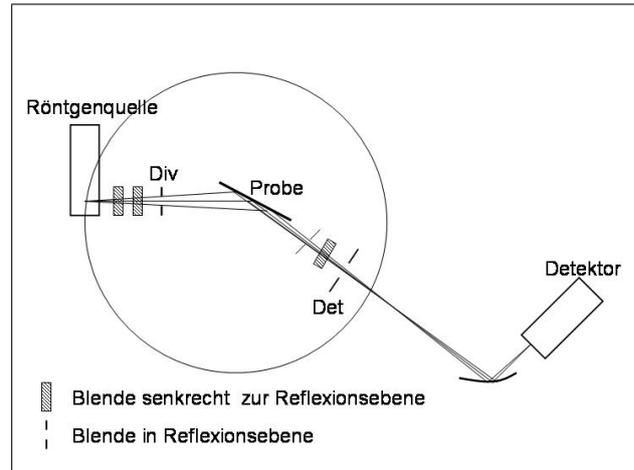


Abbildung 2.6: Strahlengang im Bragg-Brentano-Diffraktometer für Rockingkurvenmessungen und $\omega - 2\theta$ - Scans, Messaufbau des verwendeten *Universal-Röntgendiffraktometers* (mit gebogenem Kollimator-kristall).

Um eine *in-plane* - Orientierung nachzuweisen, geht man wie folgt vor: Die *out-of-plane* - Orientierung der Schicht sei bekannt, die Netzebenen parallel zur Substratoberfläche

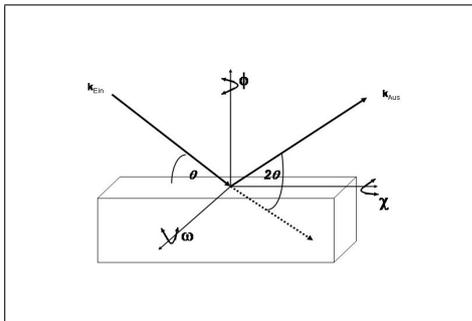


Abbildung 2.7: Definition der Achsen ω , ϕ und χ .

haben die Indizes (hkl) . Nun sucht man sich eine andere Netzebene $(h'k'l')$, deren Winkel zur (hkl) bekannt sei (Zur Berechnung der Winkel und anderer Kenngrößen im hexagonalen Kristallsystem siehe Anhang A.1). ω stellt man auf den Winkel $\omega = \theta_{h'k'l'}$ ein und den Detektor bewegt man auf die Position $2\theta_{h'k'l'}$. Stellt man nun χ auf den Winkel zwischen den Netzebenen ein ($\chi = \angle_{(hkl),(h'k'l')}$) und lässt die Probe um die zu Substrat- und Probenoberfläche senkrechte ϕ - Achse rotieren, erhält man einen ϕ -Scan: bei Vorliegen einer *in-plane* - Orientierung sollte man nun bei Variation von ϕ im Bereich $0^\circ < \phi < 360^\circ$ genau so viele Peaks erhalten, wie die Zähligkeit der $(h'k'l')$ - Achse vorgibt.

So sollte man zum Beispiel, wenn man eine Wismutschicht mit ausgeprägter $(00n)$ - *out-of-plane* - Orientierung hat, drei um je 120° versetzte Peaks im ϕ - Scan erhalten, wenn man einen solchen Scan an einer (012) - Ebene ausführt, welche eine dreizählige Symmetrie aufweist. Sollte keine oder nur eine schwache *in-plane* - Orientierung vorliegen, weil die Kristallite lateral zur Substratebene keine Vorzugsorientierung aufweisen, wird man keine oder sehr breite Peaks erhalten, deren Halbwertsbreiten wiederum ein Maß für die Qualität der *in-plane* - Textur darstellen.

Doppelkristalldiffraktometrie (DKD)

Mit Hilfe des DKD lassen sich sehr genau Rockingkurven messen und daraus dann das *integrale Reflexionsvermögen* R der Schichten bestimmen. Der prinzipielle Aufbau ist Abbildung 2.8 zu entnehmen. Die Röntgenstrahlung fällt auf einen ebenen Einkristall, welcher als Monochromator dient, wird von diesem auf die Probe gelenkt, welche drehbar gelagert sein muss, um, ähnlich wie im Bragg-Brentano-Diffraktometer, den Winkel ω variieren zu können, und wird von da aus in den Detektor reflektiert. Prinzipiell unterscheidet man zwei Messmodi: zum einen die (n_A, n_B) - Anordnung, bei der sowohl Kristall als auch Schicht auf der gleichen Seite des einfallenden Strahles angeordnet sind, und zum anderen die $(n_A, -n_B)$ - Anordnung, bei der Kristall und Schicht auf den unterschiedlichen Seiten des einfallenden Strahles zu finden sind. Für die Messungen des Reflexionsvermögens wurde in dieser Arbeit die $(n_A, -n_B)$ - Anordnung verwendet.

Der Monochromatorkristall hat die Funktion, die einfallende Strahlung mittels des Bragg-Gesetzes [Gleichung (2.5)] spektral zu filtern, so dass die Rockingkurve des Prüflings monochromatisch gemessen werden kann. Die Dispersion D des DKD ist definiert als (Herleitung siehe [9])

$$D = \frac{1}{\lambda} [\tan(\theta_{\lambda, n_A}) - \tan(\theta_{\lambda, n_B})] \quad (2.6)$$

Für eine dispersionsfreie Messung müssen also Monochromatorkristall A und zu untersuchende Schicht B gleiche Braggwinkel aufweisen (was normalerweise durch Verwendung gleicher Materialien realisiert wird). Ist diese Bedingung nicht erfüllt, muss man eine spektrale Verbreiterung der Rockingkurve in Kauf nehmen. Diese berechnet sich nach [15] zu:

$$\Delta\omega = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} [\tan(\theta_{\lambda, n_A}) - \tan(\theta_{\lambda, n_B})] \quad (2.7)$$

wobei $\Delta\lambda$ die spektrale Breite nach dem ersten Kristall bezeichnet.

Hat man im DKD - Aufbau die Rockingkurve vermessen, erhält man daraus das integrale Reflexionsvermögen, indem man die Kurve durch die einfallende Intensität I_0 dividiert und numerisch (zum Beispiel mit dem Programm ORIGIN) integriert.

Nach der kinematischen Röntgenbeugungstheorie berechnet sich das integrale Reflexionsvermögen für einen idealen Mosaikkristall R_{mos} nach [4] zu

$$R_{mos} = \frac{r_e^2 \lambda^3}{2\mu V_{EZ}^2} \frac{|F|^2}{\sin(2\theta_B)} \frac{1 + \cos^2(2\theta_B)}{2} \left(1 - \exp \left[\frac{-2\mu d}{\sin(\theta_B)} \right] \right). \quad (2.8)$$

Hier bezeichnet r_E den klassischen Elektronenradius, V_{EZ} das Volumen der Elementarzelle des streuenden Kristalles, λ die Röntgenwellenlänge, θ_B den Braggwinkel, μ den linearen Absorptionskoeffizient und F die Strukturamplitude. Der vorletzte Faktor ist ein Polarisationsfaktor, welcher dem Einfall unpolarisierter Strahlung Rechnung trägt sowie der Tatsache, dass σ -polarisiertes Licht bei Reflexion nicht und π -polarisiertes Licht

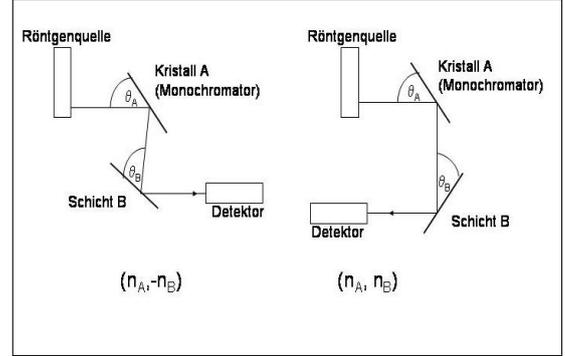


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des DKD in $(n, -n)$ - und (n, n) - Aufbau.

$\propto \cos^2(\theta)$ abgeschwächt wird. Dieser Faktor muss bei (teil)polarisiert einfallender Strahlung angepasst werden, wie später diskutiert wird. Der letzte Faktor bringt den Einfluss von Schichtdicke und Absorption zum Ausdruck, wobei d die Schichtdicke bezeichnet. Gemäß Formel (2.8) ergeben sich also $R_{mos}(d)$ - Kurven, welche monoton ansteigen und für genügend dicke Schichten in einen Sättigungsbereich auslaufen.

2.4.2 Fokussierende XRD - Verfahren an gekrümmten Schichten

Es gibt verschiedene Verfahren, Röntgenstrahlung zu fokussieren. Zwei davon sollen im folgenden kurz vorgestellt werden. Allen Verfahren ist gemein, dass sie gekrümmte Kristalle oder Schichten benötigen. In der Regel werden hierzu Einkristalle elastisch gebogen (siehe zum Beispiel [4], [2]), wobei klar ist, dass dem Biegen eines Festkörpers in jede beliebige Form mechanische Grenzen gesetzt sind. Eine andere Variante, welche im Rahmen dieser Arbeit verfolgt werden soll, wäre die Abscheidung einer dünnen, reflektierenden Schicht auf ein gekrümmtes Substrat.

Verfahren zur horizontalen Fokussierung

Die *Johannsche* Methode sorgt für horizontale Fokussierung durch zylindrisch gebogene Kristalle (oder Schichten), das heißt die Röntgenstrahlen werden in der Beugungsebene fokussiert. Schematisch dargestellt ist der Messaufbau in Abbildung 2.9.

Fokussierung erhält man, wenn Quelle und Detektor (zum Beispiel Röntgenfilm oder CCD-Kamera) auf dem Fokalkreis - dem *Rowlandkreis* - angeordnet sind, welcher einen Radius von $R_R = \frac{R_S}{2}$ haben muss, wenn R_S den Krümmungsradius der Schicht (bzw. des Kristalles) bezeichnet. Ist θ den Braggwinkel der Netzebenenchar, welche zur Reflexion "verwendet" werden soll, ist dies dann der Fall, wenn der Abstand l zwischen Schicht und Substrat $l = R_S \cdot \sin(\theta)$ entspricht. Näheres hierzu ist zum Beispiel [2] zu entnehmen.

"Variation des Filmes" in Abbildung 2.9 verdeutlicht, wie man die fokussierende Wirkung messen kann: Wenn die abzubildende Quelle ein Spalt ist, welcher auf dem Rowlandkreis sitzt, verschiebt man einen Röntgenfilm "um den Fokus herum", macht an verschiedenen Stellen Aufnahmen des Spaltes und vergleicht dann deren Breite.

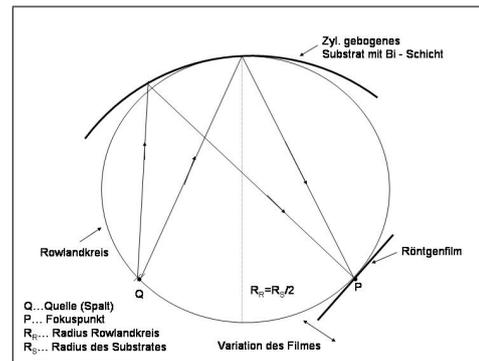


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der *Johannschen* Methode zur horizontalen Fokussierung.

Verfahren zur vertikalen Fokussierung

Die *von Hámosche* Methode beschreibt die vertikale Fokussierung durch zylindrisch gebogene Kristalle (und Schichten), hier wird also senkrecht zur Einfallsebene fokussiert. Schematisch dargestellt ist diese Methode in Abbildung 2.10. Vom Brennfleck F auf der Anode fällt Röntgenstrahlung durch den Spalt S auf den Kristall K , und wird dort unter dem Braggwinkel θ reflektiert. Der Krümmungsradius des Kristalles (bzw. der Schicht) sei $R_S = AN$. Wie aus der Abbildung hervorgeht, bleiben die Strahlen in horizontaler Richtung divergent, während es vertikal zu einer Fokussierung in Richtung des Fokuspunktes P auf dem Detektor kommt (z.B. Röntgenfilm oder CCD, hier dargestellt durch

die Strecke aa'), wenn der Spalt auf der Zylinderachse liegt. Der Abstand Quelle (Spalt) - Schicht sollte hier also $l = \frac{R_S}{\sin(\theta)}$ sein, um die Strahlung vertikal zu fokussieren. Näheres hierzu findet sich auch in [2].

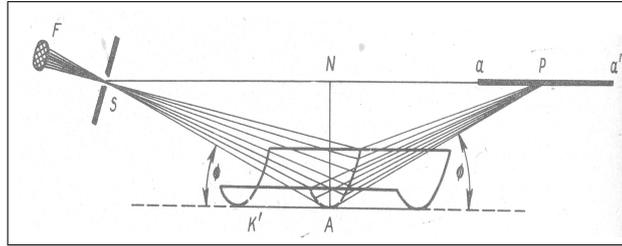


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der von Hámoschen Methode zur vertikalen Fokussierung (aus [2]).

2.4.3 Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS)

Das Messprinzip der Rutherford-Rückstreuungsspektroskopie beruht auf der elastischen Streuung leichter Ionen an den zu untersuchenden Proben. Die Energie der rückgestreuten Ionen sowie deren Richtungsverteilung erlaubt Aussagen über Größe und Masse der Partikel, an welchen gestreut wird, also letztlich über Zusammensetzung und Dicke des Prüflings. Durch Simulation eines theoretischen Spektrums einer Probe bekannter Zusammensetzung (und Dichte) lässt sich die Dicke einer Schicht bzw. der einzelnen Lagen eines Schichtsystems bestimmen (siehe Abschnitt 3.5). Das RBS - Verfahren kann weiterhin zur Strukturaufklärung eingesetzt werden, indem man die Spektren zweier Messmodi, nämlich das der so genannten *random*-Messung zu der des *aligned*-Modus' miteinander vergleicht. Bei der *random*-Messung wird unter beliebigen Winkel auf die zu untersuchende Schicht geschossen, bei der Aufnahme des *aligned*-Spektrums sucht man gezielt Kanalrichtungen in der Schicht, in welche die Ionen tief eindringen können, ohne gestreut zu werden, was mit einer Intensitätsabnahme der gestreuten Ionen verbunden ist. Je besser die Schicht texturiert ist, desto tiefer dringen die Teilchen bis zum ersten Streuprozess ein, und desto geringer fällt die Intensität des *aligned*-Spektrums aus. Das Verhältnis der Intensitäten der *aligned*- und *random*-Spektren liefert den Parameter χ_{min} , welcher als Maß für die Qualität der kristallinen Struktur der Schicht dient. Einzelheiten zur RBS finden sich zum Beispiel in [9], [11] und [12].

3 Durchführung der Experimente

3.1 Thermisches Verdampfen : B30 - Anlage

Zunächst wurden die Substrate gereinigt, indem sie in Aceton für einige Minuten einem Ultraschallbad ausgesetzt und danach mit Ethanol abgespült wurden. Danach erfolgte eine Sichtkontrolle unter dem Lichtmikroskop und eine eventuelle Nachreinigung mit Aceton und Ethanol.

Zur Herstellung der gedampften (Keim-)Schichten wurde eine B30-Verdampfungsanlage verwendet. Die Anlage ist ausgestattet mit einer Drehschieberpumpe zur Vorvakuumerzeugung und einer Turbomolekularpumpe zur Herstellung des Enddruckes. Ein spezieller Substrathalter ermöglichte die simultane Bedampfung von bis zu 9 Substraten, welche mit einer Blende auf dem Substratheizer festgeklemmt wurden. Der Heizer ermöglichte das Einstellen einer Substrattemperatur von bis zu $T_S \approx 190^\circ C$ (gemessen mit Thermoelement). Die Kontrolle von Schichtdicke und Abscheiderate erfolgte mittels eines Schwingquarzes, die Temperaturkontrolle durch ein Thermoelement. Die Anlage erreicht einen Enddruck von $p_{end} \approx 2 \cdot 10^{-4} Pa$, welcher durch Verwenden einer Meißnerfalle noch geringfügig verbessert werden konnte.

Die Beschichtung verlief wie folgt: Zunächst wurde der Enddruck abgewartet, dann die gewünschte Substrattemperatur eingestellt, und dann durch Regelung des Stromflusses durch das Verdampferschiffchen bei laufenden Pumpen der Bedampfungsprozess gestartet. Ein System aus zwei separaten Blenden erlaubte es, zunächst nur den Schwingquarz zu beschichten und somit eine konstante Abscheiderate einzustellen, bevor die zweite Blende geöffnet und damit der Teilchenstrom in Richtung Substrat gestattet wurde. Die Entfernung zwischen Target und Substrat betrug ca. $18cm$.

3.2 PLD: KrF-Excimer-Laser

Der PLD-Prozess wurde in einer mit einer Drehschieberpumpe zur Vorvakuumerzeugung und zwei Turbomolekularpumpen zur Enddruckerzeugung ($p_{end} \approx 2 \cdot 10^{-5} Pa$) ausgestatteten Anlage durchgeführt. Die Substrate wurden mittels Leitsilber auf einen Heizerblock aufgeklebt, welcher durch einen Manipulator relativ zum Targethalter gedreht werden kann, so dass sowohl on- als auch off-axis - Beschichtung ermöglicht wird. Ein am Heizerblock befestigtes Thermoelement diente der Temperaturkontrolle, wobei zu erwähnen ist, dass sich die aufgeklebten Substrate ca. $1cm$ entfernt von diesem befanden, so dass die angegebene Temperatur und die tatsächliche Substrattemperatur nicht zwangsläufig identisch sind.

Das Target befand sich auf einem drehbaren Targethalter, die Entfernung zwischen Target und Substrat betrug ca. $5cm$.

Beim für die Abscheidung verwendeten Laser handelt es sich um einen *KrF*-Excimerlaser (Lambda Physics LPX305i) mit den in Tabelle 3.1 angegebenen charakteristischen Größen.

Wellenlänge	$\lambda = 248nm$
Pulsdauer	$\tau = 25ns$
Pulswiederholffrequenz	$f_{Puls} = 1..50Hz$
Laserenergie Laserausgang	$E_{Puls} = 250..1200mJ$

Tabelle 3.1: Charakteristik des Lasers.

Abbildung 3.1 zeigt den Weg des Laserstrahls vom Laser zum Target. Über einen variablen Abschwächer (1) wird der Strahl abgeschwächt und anschließend nach Reflexion am ersten Umlenkspiegel (2) über einen beweglichen zweiten Umlenkspiegel (3) (über Motor ansteuerbar) durch eine Sammellinse (4) geleitet und dadurch in die Anlage (6) auf das Target (5) fokussiert. Die Steuerung des Spiegels kombiniert mit der Drehung des Targets sorgt für eine Abrasterung des gesamten Targets durch den Laserstrahl, was das Einbrennen von Löchern in das Target durch den Spot des Strahles verhindern soll. Der fokussierte Brennfleck hat eine Größe von ca. $(3..4)mm^2$.

Der Prozess wurde jeweils nach Erreichen eines Druckes $p < 2 \cdot 10^{-4}Pa$ gestartet. Zunächst wurde das Substrat mittels Manipulator "aus dem Weg" der Plasmafackel gezogen und gedreht und der PLD-Prozess für ca. 20s ohne Deposition auf dem Substrat durchgeführt, um die Targetoberfläche hierdurch zu reinigen. Anschließend wurden die gewünschten Abscheideparameter (Laserenergie, Substrattemperatur, Winkel Target - Substrat, Pulsfrequenz) eingestellt und die Beschichtung gestartet.

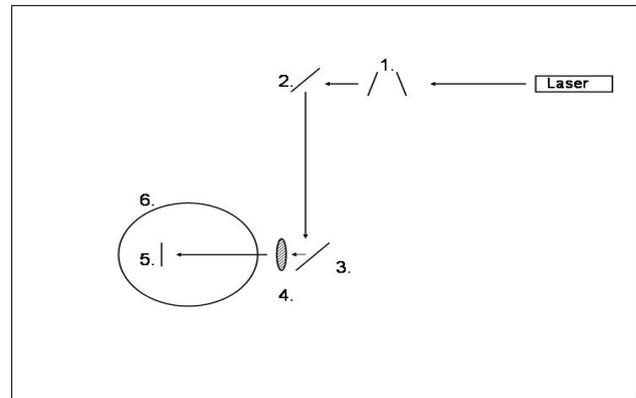


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der PLD-Anlage.

3.3 Ionenstrahlätzprozess

Beim Ionenstrahl- oder Trockenätzprozess (IBE, *Ion Beam Etching*) wird die abzdünnende Schicht durch einen gerichteten Ar^+ - Ionenstrahl abgetragen. Erwünschte Bereiche auf der Schicht können z.B. durch photolithographisch aufgebrachte Lackschichten geschützt werden, wobei die unterschiedlichen Ätzraten von Schicht und Lack zu unterschiedlich schneller Abtragung und damit zum Erhalt der Schicht unter dem Lack führen (wenn die Lackätzrate geringer als die der Schicht beziehungsweise der Lack genügend dick ist). Es stand eine 3cm - Kaufmannquelle zur Verfügung.

Die prinzipielle Funktionsweise des IBE - Prozesses ist die folgende: In einer Entladungskammer werden Argonatome durch Stoßionisation ionisiert und anschließend durch ein negativ geladenes Beschleunigungsgitter angezogen und beschleunigt. Ein Schirmgitter sorgt für die Formung schmaler Ionenstrahlen. Die Ionen treten berührungsfrei durch das Beschleunigungsgitter (falls die Gitter richtig zueinander justiert sind), und treffen als Ionenstrahl auf das Substrat, wo es zum Materialabtrag kommt. Da ein Ionenstrahl zu Aufladungseffekten an der Probe führen würde, wird der Ionenstrahl durch die emittierten

Elektronen einer Neutralisator-Glühkathode im Strahlengang entladen.

Die experimentell bestimmte Ätzzrate r_{IBE} von *Bi* beträgt $r_{IBE} = (4.5 \pm 0.5) \text{ nm/s}$ bei senkrechtem Einfall und unter Verwendung einer Ionenstromdichte von 0.72 mA/cm^2 (gemessen mittels *Faraday Cup*), wobei der Neutralisatorstrom ca. 140% des Strahlstromes bei einer Strahlspannung von 500V (dies ist der übliche in der Arbeitsgruppe verwendete Wert) betrug.

3.4 RBS

Einige Proben wurden einer RBS-Messung unterzogen, einerseits um eine sehr genaue Aussage über die Probendicke und damit implizit über die Abscheiderate zu erhalten (siehe Abschnitt 3.3), und andererseits, um den Parameter χ_{min} zu ermitteln und somit eine Aussage über die Qualität der Textur treffen zu können (Vergleiche Abschnitt 2.4.3). Hierzu wurden die Proben in einer Vakuumkammer mit He^+ -Ionen der Energie 1.4 MeV beschossen.

Der Ionenstrom der auf die Schichten auftreffenden He^+ -Partikel wird gemessen und die Messung beendet, wenn eine vorher festgelegte Ladungsmenge von $2C$ erreicht ist. Das Signal der rückgestreuten Ionen wird vom Detektor energieabhängig in insgesamt 512 Kanälen aufgezeichnet und verstärkt. Auf diese Weise erhält man ein (elementabhängiges) Spektrum. Wird nun die Probe so gedreht, dass die Ionen entlang einer Channelingrichtung in die Schicht eindringen, nimmt die rückgestreute Intensität deutlich ab, da nun weniger Stoßpartner für die Ionen vorliegen. Aus dem Verhältnis der Intensität des so erhaltenen *aligned*-Spektrums zu der des vorher gewonnenen *random*-Spektrums lässt sich χ_{min} errechnen.

Um die Schichtdicke zu bestimmen, muss nachträglich mit einer geeigneten Software, zum Beispiel dem hier verwendeten Programm RUBSODY, das "theoretische" Spektrum der untersuchten Schicht dickenabhängig simuliert werden. Hierzu muss zunächst im Programm eine Kanaleichung vorgenommen werden, um die jeweiligen Energien, welche experimentell den Kanälen der Auswertelektronik zugewiesen wurden, auch im Programm zuweisen zu können. Dies geschieht über eine Eichprobe aus *Au* und *Ge*. Liegen die Flanken von experimentell ermittelter und simulierter Schicht übereinander, entspricht die tatsächliche Schichtdicke jener, mit welcher simuliert wurde, bei einer Abweichung von $\Delta d \approx (5 - 10) \text{ nm}$ (Siehe Abbildung 3.2)¹.

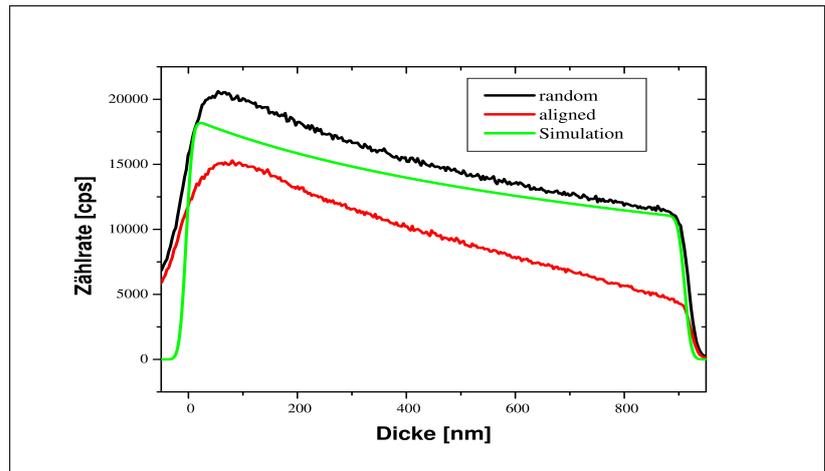


Abbildung 3.2: Random-, aligned-, und simuliertes Spektrum einer 920nm dicken *Bi* - Probe (die Kanäle wurden auf die Schichtdicke ungerechnet).

¹Wie die Abbildung zeigt, stimmen Intensität der simulierten und gemessenen random - Spektren nicht überein. Dies liegt daran, dass die Simulation für amorphe Schichten rechnet, d.h. zum Beispiel Mehrfachstreuung vernachlässigt. Dies beeinflusst jedoch die Breite des Spektrums und damit die Schichtdicke nicht.

3.5 XRD

3.5.1 Bragg-Brentano-Diffraktometer

Das verwendete Diffraktometer in Bragg-Brentano-Geometrie (siehe Abbildung 2.6) verfügt über eine Röntgenröhre mit *Cu*-Anode mit effektiver Fokusgröße von horizontal 0.1mm und vertikal 10mm. Gearbeitet wurde jeweils mit einer Spannung von 40kV und einer Stromstärke von 30mA. Divergenz- und Detektorblende, Schrittweite und Messzeit wurden probenspezifisch variiert, für die Aufnahme der $\omega - 2\theta$ - Scans wurde meist eine Divergenzblende von 0.22mm und eine Detektorblende von 0.35mm, eine Schrittweite von 0.05° und eine Messzeit von 2s pro Schritt gewählt. Für die Aufnahme der Rockingkurven wurden kleinere Blenden verwendet, um die Winkelauflösung zu verbessern (Div: 0.04mm, Det: 0.09mm), sowie längere Messzeiten und kleinere Schrittweiten, abhängig vom Signal-Rauschverhältnis [in der Regel (3...4)s Messzeit pro Schritt und eine Schrittweite von 0.04°]. Mittels des Programmes ANALYZE konnten die erhaltenen Kurven sofort ausgewertet werden.

3.5.2 DKD

Am Doppelkristalldiffraktometer (siehe Abbildung 2.8) wurden die integralen Reflexionsvermögen der *Bi*(003) - und *Bi*(006) - Reflexe einiger Proben schichtdickenabhängig gemessen. Hierzu wurde sowohl *Cu*- als auch *Ti*-Strahlung verwendet, mit effektiven Fokusgrößen von horizontal 1mm und vertikal 1mm.

Als Monochromator wurde ein *InSb*(111) - Einkristall verwendet. Dessen Netzebenenabstand beträgt $d_{InSb(111)} = 0.3740nm$ und ist vergleichbar mit dem der *Bi*(003) - Ebenen, $d_{Bi(003)} = 0.3954nm$. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die verwendete Strahlung, die Wellenlängen, die entsprechenden Braggwinkel und die Rockingkurvenverbreiterung gemäß Formel (2.7). Die Braggwinkel für *InSb*(111) sind $\theta_{InSb(111)}^{Cu} = 11.88^\circ$ für *Cu* K_{α} -Strahlung und $\theta_{InSb(111)}^{Ti} = 21.56^\circ$ für *Ti* K_{α} -Strahlung.

Strahlung	$\lambda(K_{\alpha_1})$	$\lambda(K_{\alpha_2})$	$\theta_{Bi(003)}$	$\theta_{Bi(006)}$	$(\Delta\omega)_{Bi(003)}$	$(\Delta\omega)_{Bi(006)}$
Cu	0.1540nm	0.1544nm	11.23°	22.93°	$(3.07 \cdot 10^{-5})^\circ$	$(5.52 \cdot 10^{-4})^\circ$
Ti	0.2749nm	0.2753nm	20.34°	44.05°	$(3.55 \cdot 10^{-5})^\circ$	$(8.3 \cdot 10^{-4})^\circ$

Tabelle 3.2: Wellenlängen, Braggwinkel und dispersionsbedingte Rockingkurvenverbreiterungen $\Delta\omega$.

Wie man Tabelle 3.2 entnimmt, sind die dispersionsbedingten Verbreiterungen angesichts der Rockingkurvenhalbwidthsbreiten der *Bi*-Schichten von mindestens 0.75° vernachlässigbar klein.

Als Detektor diente ein *Tl*-dotierter *NaI*-Szintillationszähler. Gemessen wurden die Rockingkurven mit sehr langen Messzeiten (je nach Schichtdicke 30s für dicke Schichten bis 75s für sehr dünne Schichten pro Schritt) bei einer Schrittweite von 0.01° , um möglichst "glatte" Kurven zu erhalten. Anschließend wurde jeweils ohne Probe im Strahlengang die einfallende Intensität I_0 gemessen. Um die Absorption der Strahlung in Luft zu berücksichtigen, wurde dazu die Entfernung zwischen *InSb*(111) und Detektor konstant gehalten.

3.5.3 horizontale Fokussierung

Um die horizontale Fokussierung zu testen, wurde ein Aufbau gemäß Abbildung 2.9 verwendet. Es wurden drei Schichten auf zylindrisch gekrümmten Glassubstraten hergestellt, welche jeweils einen Krümmungsradius von $R_s = (28.2 \pm 0.3)mm$ hatten. Die Schichten wurden im Abstand von $R_s \cdot \sin(\theta) = 19.6mm$ zum Spalt aufgestellt, welcher abgebildet werden sollte, wobei der Reflex der $Bi(006)$ -Ebene verwendet wurde. Es wurde ein Röntgenfilm in 1mm-Abständen um den Fokuspunkt auf dem Rowlandkreis bewegt und mit Ti -Strahlung je 10min lang belichtet. Nach Entwicklung des Filmes wurde die Filmschwärzung (also das Bild des Spaltes) photometrisch vermessen.

3.5.4 vertikale Fokussierung

Für den Test der vertikalen Fokussierung gemäß Abbildung 2.10 konnte eine CCD - Kamera verwendet werden, da der zu erwartende Fokus nun bei $\frac{R_s}{\sin(\theta)} = 40.6mm$ lag. Auch hier wurde das Bild eines Spaltes unter Verwendung von Ti -Strahlung und $Bi(006)$ - Reflex abgebildet und die CCD um den Fokus herum geführt.

4 Ergebnisse und Diskussion 1: ebene Glassubstrate

4.1 Thermisch verdampfte *Bi* - Schichten auf Glas

Dampft man *Bi* auf amorphe Substrate, ergibt sich unabhängig von Rate und Substrattemperatur (im Rahmen der Parametergrenzen, welche die verwendete Anlage vorgibt) substratunabhängig¹ (so ergaben z.B. Versuche auf *Si*(100) oder *BaF*₂(111) vergleichbare Ergebnisse) ein gerichtetes *c*-Achsen Wachstum der *out-of-plane* - Orientierung, wie Abbildung 4.1 erkennen lässt. Der $\omega - 2\theta$ - Scan offenbart nur Reflexe der *Bi*(003) - Ebenen und deren höhere Ordnungen. Im folgenden wird der Einfluss von Depositionsrate *r*, Substrattemperatur *T*_S und Schichtdicke *d* auf die Halbwertsbreite FWHM der Rockingkurve des *Bi*(003) - Peaks vorgestellt.

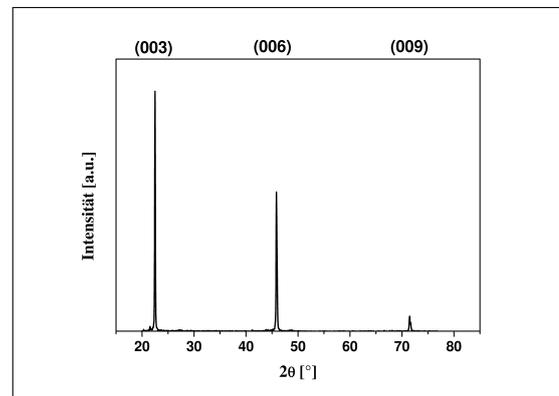


Abbildung 4.1: Typischer $\omega - 2\theta$ -Scan einer gedampften *Bi*-Schicht.

4.1.1 Ratenabhängigkeit der Textur

Zur Bestimmung der Abhängigkeit der Textur von der Depositionsrate wurden bei einer Substrattemperatur von $T_S = 70^\circ\text{C}$ Schichten von einer Dicke $d \approx 250\text{nm}$ mit unterschiedlichen Raten abgeschieden. Wie sich die Halbwertsbreite des *Bi*(003) - Peaks ratenabhängig verhält, zeigt Abbildung 4.2.

Wie man deutlich erkennt, führt bei sonst gleichen Parametern eine möglichst geringe Rate zu kleineren FWHM - Werten des *Bi*(003) - Peaks, also zu einer gerichteteren Orientierungsverteilung der Kristallite in der Schicht. Ein Vergleich dieses Resultates mit den erwähnten Strukturzonenmodellen ist schwierig, da diese Modelle für mit sehr hohen Raten deponierte Schichten entwickelt wurden [das Modell nach *Movshan* und *Demchishin* zum Beispiel beschreibt dicke Metallschichten, welche unter Raten von $r \approx (1200...1800)\text{nm}/\text{min}$ hergestellt wurden (siehe [1]), was die hier verwendeten Raten um mindestens einen Faktor 10 übersteigt]. Offenbar sorgt eine möglichst geringe Depositionsrate für eine große Relaxationszeit pro Atomlage auf dem Substrat vor der Deposition der nächsten Lage, was zu einem "entspannteren" Lagenwachstum führt.

¹Der Einfluss der Oberflächenrauigkeit wurde nicht untersucht, die verwendeten Substrate weisen eine sehr geringe Rauigkeit auf ($rms \approx (0.3...8.5)\text{nm}$), siehe Anhang A.3.

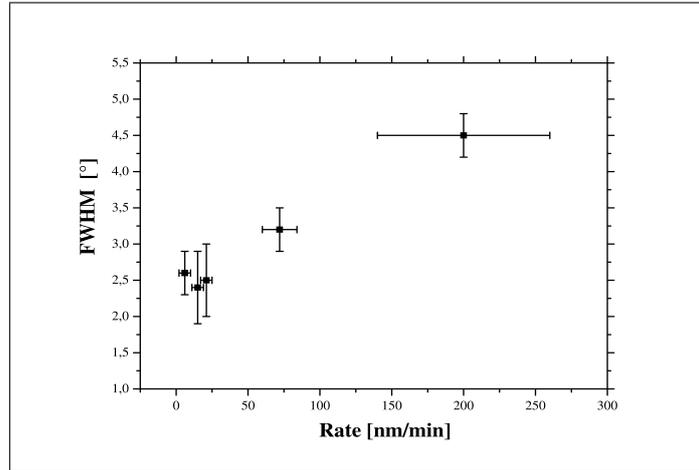


Abbildung 4.2: Abhängigkeit der Halbwertsbreite des $Bi(003)$ - Peaks von der Depositionsrate. Bei sehr hohen Raten ist die Stromzufuhr (und damit die Rate) instabil, daher der große Fehler bei hohen Raten.

4.1.2 Substrattemperaturabhängigkeit der Textur

Im Folgenden wurde die Abhängigkeit der Textur der gedampften Schichten von der Substrattemperatur T_S untersucht, indem bei sonst gleichen Parametern ($d \approx 100nm$, $r \approx (15...25)nm/min$) verschiedene Proben bei unterschiedlicher Substrattemperatur hergestellt wurden.

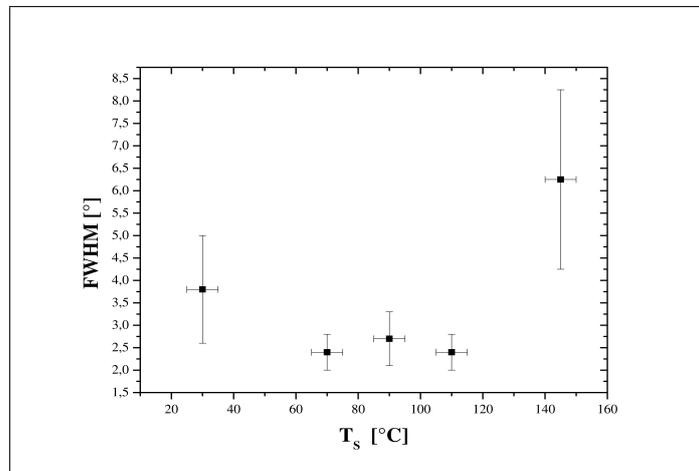


Abbildung 4.3: Abhängigkeit der Halbwertsbreite des $Bi(003)$ - Peaks von der Substrattemperatur T_S .

Abbildung 4.3 zeigt das Vorhandensein eines Temperaturbereiches $70^\circ C < T_S < 110^\circ C$, in welchem die Halbwertsbreiten der Rockingkurven der $Bi(003)$ - Peaks nahezu gleich gering sind und Werte von $FWHM_{Bi(003)} \approx 2^\circ$ aufweisen, während zu niedrigeren und höheren Temperaturen hin die Halbwertsbreiten deutlich schlechtere Werte zeigen. Offenbar führt die Energiezufuhr "von unten" durch das Heizen des Substrates im Vergleich zur kalten Abscheidung bei $T_S = 30^\circ C$ zunächst zu einer Verbesserung der Textur, was zum Beispiel dadurch zustande kommen könnte, dass durch die Energiezufuhr das Ausheilen von Fehlstellen in der Schicht stimuliert wird und die Oberflächendiffusion der Adatome auf freie

Gitterplätze forciert wird. Eine zu hohe Temperatur wiederum kann zu Abdampfeffekten vom Substrat selbst führen, was das Ausbilden einer gerichteten Schicht stark behindert. Wie im Abschnitt 2.2 beschrieben, beträgt die Schmelztemperatur kristallinen Wismuts $T_M = 271.4^\circ\text{C}$ unter Normaldruckbedingungen, so dass es nicht auszuschließen ist, dass im Hochvakuum eine Substrattemperatur von 150°C zu diesem Effekt führt. Ein Blick in das *Movshan/Demchishinsche* Strukturzonenmodell zeigt, dass sich die Schichten für alle verwendeten Temperaturen in der dritten Zone befinden [Verhältnis $T_S/T_M = (0.5\dots 1.0)$], so dass im Prinzip für alle hergestellten Schichten eine geringe Versetzungsdichte zu erwarten sein sollte sowie rekristallisierte, große Kristallite mit axialen Ausdehnungen, welche die Schichtdicke übertreffen. Die geringe Schmelztemperatur und die daraus resultierende relativ hohe Energie der sich auf der Substratoberfläche bewegendenden Teilchen, verursacht durch die Heizung des Substrates beziehungsweise allein schon durch Abscheidung bei Raumtemperatur, könnte (gemäß des Strukturzonenmodelles) durchaus ein Grund dafür sein, dass die gedampften *Bi*-Schichten auf Glas überhaupt eine axiale Texturierung aufzeigen.

4.1.3 Schichtdickenabhängigkeit der Textur

Um auch einen Eindruck davon zu bekommen, wie sich die Schichtdicke d der gedampften Schicht auf die Textur auswirkt, wurden bei sonst konstanten Parametern ($T_S = 75^\circ\text{C}$, $r \approx (10\dots 20)\text{nm}/\text{min}$) Schichten verschiedener Dicke hergestellt. Die Abhängigkeit des $FWHM_{Bi(003)}$ -Wertes von d zeigt Abbildung 4.4.

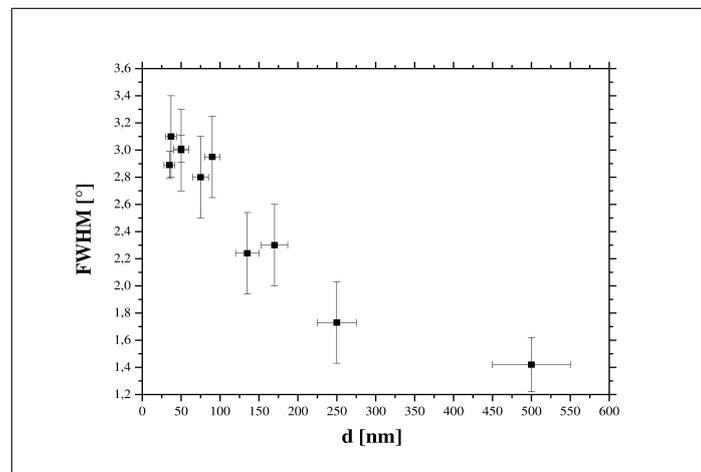


Abbildung 4.4: Abhängigkeit der Halbwertsbreite des $Bi(003)$ -Peaks von der Schichtdicke d .

Deutlich ist zu erkennen, dass eine zunehmende Schichtdicke zu kleinen $FWHM_{Bi(003)}$ -Werten führt. Ein Grund hierfür könnte sein, dass mit zunehmender Schichtdicke die Deposition länger dauert, so dass das Substrat (und die wachsende Schicht) dem Einfluss der Substrattemperatur T_S länger ausgesetzt sind. Dieser *in-situ*-Temper-Effekt könnte dazu führen, dass mit zunehmender Schichtdicke deutlich weniger Fehlstellen und Vakanzen in der Schicht vorhanden sind, was wiederum für die ankommenden Adatome bedeutet, dass sie nicht mehr auf ein amorphes Substrat oder eine *unfertige* Lage von *Bi*-Atomen treffen, sondern mit zunehmender Dicke ein immer besser *out-of-plane*-strukturiertes *Bi*-Gitter vorfinden, so dass das Wachstum auf dem amorphen Substrat zunehmend in ein homoepitaktisches Wachstumsverhalten umschlägt.

4.1.4 Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich für thermisch verdampfte *Bi*-Schichten auf Glas festhalten:

- eine möglichst geringe Depositionsrate,
- Substrattemperaturen im Bereich $70^{\circ}\text{C} < T_S < 110^{\circ}\text{C}$, und
- zunehmende Schichtdicke

fördern eine gute *out-of-plane* - Textur (*c*-Achsen-Wachstum).

Es war nicht möglich, mittels eines ϕ -Scans eine *in-plane* - Orientierung nachzuweisen. Die Schichten sind ausschließlich *out-of-plane* - orientiert.

4.2 Mittels PLD deponierte *Bi* - Schichten auf Glas

Die Abscheidung von *Bi* auf Glas mittels PLD führt teilweise zu völlig anderen Ergebnissen als die Abscheidung mittels thermischen Verdampfens, wie im folgenden gezeigt wird. Der grundsätzliche Unterschied zwischen beiden Depositionsvarianten, welcher die Vorgänge am Substrat beeinflusst, ist die Energie der Adatome, welche das Substrat erreichen (siehe Abschnitt 2.3.2): Die Energie der beim PLD-Prozess das Substrat erreichenden Teilchen liegt im Größenordnungsbereich von $E_{Bi}^{PLD} \approx 100\text{eV}$, während bei der Bedampfung davon auszugehen ist, dass die kinetische Energie der *Bi*-Partikel nur ca. $E_{Bi}^{Dampf} \approx 0.1\text{eV}$ beträgt.

4.2.1 Bei der Abscheidung auftretende Probleme

Die Abscheidung mittels PLD im HV-Druckbereich führte zu Problemen bei der Bestimmung von Laserenergie und Abscheiderate während des Prozesses. Die große mittlere freie Weglänge der ablatierten Partikel führte zu einer Beschichtung nicht nur des Substrates, sondern der gesamten Anlage und damit auch des Einkoppelfensters. Dies wiederum war mit verminderter Transparenz für den eingekoppelten Laserstrahl verbunden und führte daher zu einer Abnahme von Laserenergie und damit auch zu einer Abnahme der Wachstumsrate *in situ* mit zunehmender Prozessdauer. Die folgende Abbildung illustriert den genannten Effekt: Es wurden mehrere Keimschichten bei sonst gleichen Abscheideparametern unterschiedlich lang beschichtet, anschließend die Schichtdicke durch RBS bestimmt, mit diesen Daten dann die Abscheiderate bestimmt und über der Schichtdicke d aufgetragen. Wie Abbildung 4.5 zeigt, ist die Wachstumsrate r für dünne Schichten, also kleine Prozessdauern, mit bis zu $r = 17\text{nm}/\text{min}$ sehr hoch, fällt dann annähernd linear ab und erreicht einen konstanten Wert von $r = (9.6 \pm 0.2)\text{nm}/\text{min}$ für Schichtdicken $d \geq 750\text{nm}$. Dies erklärt sich dadurch, dass für kurze Prozessdauern das Einkoppelfenster kaum an Transparenz und der eingekoppelte Laserstrahl daher kaum an Energie verliert. Mit zunehmender Schichtdicke wird die Schicht auf dem Fenster immer dicker und daher der auf das Target fokussierte Strahl immer energieschwächer, einhergehend mit abnehmender Wachstumsrate. Für sehr dicke Schichten führt diese Abnahme in einen Sättigungsbereich, da sich ab einer Schichtdicke von $d \approx 750\text{nm}$ ein Gleichgewicht einstellt zwischen Schichtbildung auf dem Einkoppelfenster und Sputtereffekt des Lasers. Der Laser "schießt" sich sozusagen den Weg frei.

Eine Kurve wie in Abbildung 4.5 müsste nun eigentlich für jeden Parametersatz aufgenommen werden, um wenigstens die gewünschte Schichtdicke mit adäquater Genauigkeit

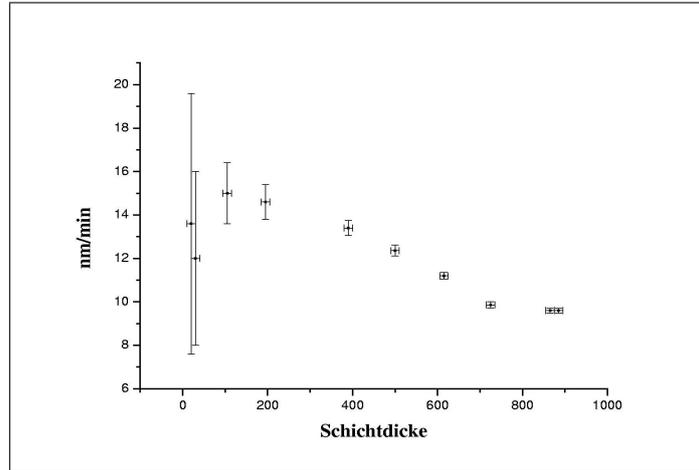


Abbildung 4.5: Rate der PLD-Schicht auf gedampfter Keimschicht in Abhängigkeit von gewünschter Schichtdicke, $E_L = 90mJ, T_S = 135^\circ C$.

produzieren zu können (Ein Konstanthalten der Energie, welche zu Beginn des Ablationsprozesses herrschte, scheitert an der Nichtdurchführbarkeit der *in situ* - Energiemessung, welche Voraussetzung zur "Nachregelung" der Energie wäre). Dies wäre allerdings mit enormen Aufwand verbunden und würde den Rahmen dieser Diplomarbeit deutlich sprengen.

Um nicht nach jeder Beschichtung das Einkoppelfenster selbst ausbauen und reinigen zu müssen, wurde ein UV-transparentes Quarzglas in der Anlage direkt hinter dem Einkoppelfenster angebracht, welches problemlos ausgebaut und gereinigt werden konnte.

4.2.2 Abscheidung direkt auf Glas

Zunächst soll gezeigt werden, welchen Einfluss verschiedene Prozessparameter auf die Textur der wachsenden Schicht haben, wenn *Bi* mittels PLD direkt auf Glas abgeschieden wird.

Laserenergiedichtenabhängigkeit der Textur

Die Abhängigkeit der *out-of-plane* - Textur der *Bi*-Schichten von der Energie(-dichte) des Lasers am Target wurde bestimmt, indem bei einer Substrattemperatur von $T_S = 90^\circ C$ die Laserenergie am Target variiert wurde. Die den verwendeten Energien entsprechenden Energiedichten sind in Tabelle 4.1 zu finden (Fokusgröße ca. $3mm^2$ auf dem Target).

Laserenergie [mJ]	20	40	90	180	225
Energiedichte [J/cm^2]	0.50	1.00	2.25	4.50	5.65

Tabelle 4.1: Laserenergien und korrespondierende Energiedichten am Target.

Abbildung 4.6 zeigt die Entwicklung der Textur mit sich ändernder Energiedichte (also sich ändernder Energie der Teilchen in der Plasmafackel), aufgrund verschiedener Schichtdicken sind die Intensitäten auf die Dicken normiert.

Wie man sieht, nimmt das Verhältnis der *Bi*(012) - Orientierung zur *Bi*(003) - Orientierung mit zunehmender Laserenergie zu. Zu beachten ist dabei allerdings, dass die

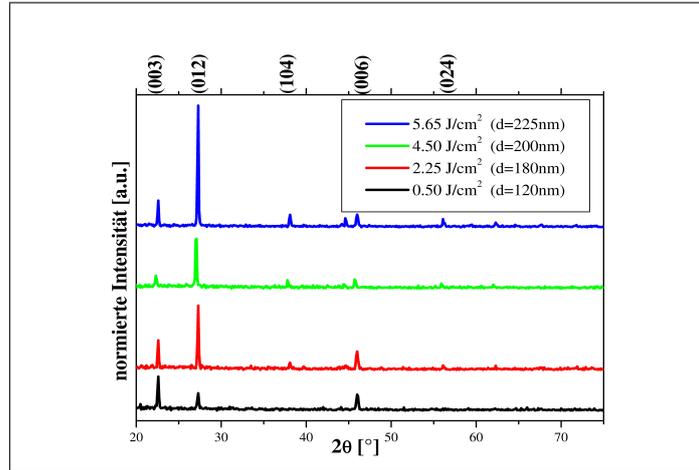


Abbildung 4.6: Laserenergie-dichtenabhängigkeit der *out-of-plane* - Textur von mittels PLD deponierten *Bi* - Schichten auf Glas.

Dicken der hergestellten Schichten mit zunehmender Energiedichte ebenfalls zunehmen, was daran liegt, dass bei der Herstellung die Depositionsraten nicht bekannt waren und die Schichtdicken erst nachträglich durch profilometrische Messung (*DekTak*) bestimmt werden konnten. Man erkennt also auch einen Trend dahingehend, dass eine zunehmende Schichtdicke das Verhältnis der *Bi*(012) - zur *Bi*(003) - Orientierung zunehmen lässt². Eine Erklärung hierfür könnten die Ansätze der Veröffentlichungen [23] und [24] geben. Dort wird zunächst davon ausgegangen, dass sich die ankommenden Atome an Flächen geringer Oberflächenenergie, also weniger dicht besetzten Flächen, anlagern, um somit eine Minimierung der Oberflächenenergie der Schicht zu erreichen (was auch dem thermodynamischen Ansatz entspricht). Zusätzlich zu dieser "automatischen" Präferenzierung der im Vergleich zur *Bi*(003) - Ebene niederenergetischeren *Bi*(012) - Ebene kommt bei der (im Vergleich zum thermischen Verdampfen) hochenergetischen Laserdeposition noch der Effekt des Absputterns von schon auf dem Substrat vorhandenen Atomen durch ankommende Teilchen hinzu. Simulationsrechnungen in [23] zeigen, dass mit zunehmender Energie der das Substrat erreichenden Teilchen die Rücksputterrate von Flächen hoher Oberflächenenergie, verglichen mit der Rücksputterrate von solchen mit geringerer Oberflächenenergie, immer mehr ansteigt. Mit anderen Worten: in *Bi*(003) - Richtung gewachsene Keime werden im Vergleich zu in *Bi*(012) - Richtung gewachsenen Keimen mit zunehmender Energie der ankommenden Teilchen schneller vom Substrat weggesputtert. Dies führt nun wiederum zu Abschattungseffekten, welche das Wachstum von *Bi*(012) - orientierten Kristalliten mit zunehmender Schichtdicke begünstigen. Es muss allerdings dazu gesagt werden, dass diese Rechnungen nicht auf amorphen Substraten basieren, sondern perfekte Epitaxie voraussetzen.

Substrattemperaturabhängigkeit der Textur

Abbildung 4.7 zeigt, wie sich die Textur der *Bi* - Schichten auf Glas entwickelt, wenn man bei konstanter Laserenergie $E_L = 90\text{mJ}$ die Substrattemperatur T_S variiert³.

²Man darf jedoch auch nicht vergessen, dass die Strukturfaktoren der *Bi*(012) - Ebenen größer sind als jene der *Bi*(003) - Ebenen, so dass diese Ebenen im $\omega - 2\theta$ - Scan per se stärker repräsentiert werden

³Hier die Schichtdicke konstant zu halten ist wenig sinnvoll, da sich bei hohen Temperaturen ein Inselwachstum auf μm - Skala einstellt (wie die Abbildung 4.8 zeigt). Diese Schichten zeigen eine sehr

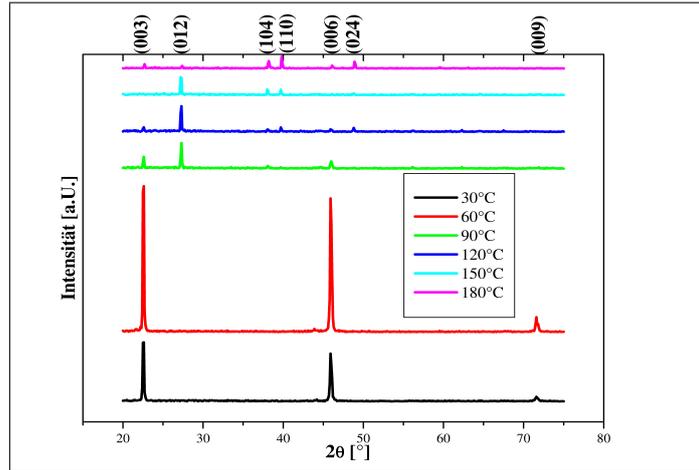


Abbildung 4.7: Temperaturabhängigkeit der *out-of-plane* - Textur von mittels PLD deponierter *Bi* - Schichten auf Glas.

Wie man erkennt, bilden sich bei kalter Abscheidung [$T_S = (30...60)^\circ C$] *c*-Achsen-orientierte Schichten aus, wobei die Kristallitverteilung gröber ist als im Falle der gedampften Schichten, typische Halbwertsbreiten betragen hier $FWHM_{Bi(003)} \approx (4...9)^\circ$. Auch sieht man, dass bei gleicher Schichtdicke und Laserenergiedichte die geringfügige Erhöhung der Temperatur zunächst sogar zu einer Verbesserung der *out-of-plane* - Textur führt, was sich in intensiveren Peaks im $\omega - 2\theta$ - Scan und geringeren Halbwertsbreiten der *Bi*(003) - Rockingkurven bemerkbar macht. Erhöht man die Temperatur allerdings auf Werte von $T_S \geq 90^\circ C$, kommt es zu einem Umschlagen der Wachstumsorientierung: zunächst zeigen sich die Peaks von *Bi*(012) - orientierten Kristalliten verstärkt im Vergleich zu jenen mit *Bi*(003) - Orientierung, für sehr hohe Temperaturen zeigen sich noch weitere Peaks, die Schichten werden polykristallin.

SEM - Bilder dieser Schichten zeigen ein interessantes Verhalten: während sich bei tiefen Temperaturen geschlossene Schichten ausbilden, führt eine steigende Substrattemperatur dazu, dass die Adatome auf dem Substrat keine benetzende Fläche mehr ausbilden, sondern sich zu Inseln zusammenschließen, deren laterale Ausdehnung temperaturabhängig mit typischen Werten von $(200...1000)nm$ sehr groß ist, siehe Abbildung 4.8.

Ein ähnliches Verhalten für *Bi* - Filme auf Glas [auch auf *Si*(100)] wird in den Arbeiten [26] und [27] gefunden: Bei Raumtemperatur bildet sich ein geschlossener Film, dessen *out-of-plane* - Orientierung *c*-Achsen- dominiert ist, und Temperaturerhöhung führt zur Bildung makroskopischer Körner, deren bevorzugte Wachstumsrichtungen unterschiedlich sind, da die $\omega - 2\theta$ - Scans für hohe Temperaturen eine polykristalline Beschaffenheit der Schicht offenbaren. Bedenkt man, dass die Schmelztemperatur des Wismuts vergleichsweise gering ist, ist es unmittelbar einsichtig, dass die Mobilität der Adatome auf beheizten Glassubstraten sehr groß ist. Die Kristallisation wird vorrangig an durch das Substrat vorgegebenen Unreinheiten (kleine Kratzer, ...) als Kondensationskeimen einsetzen, und die sich sehr schnell über die Substratfläche bewegendes Teilchen werden sich vermutlich statistisch an die so wachsenden Keime anschließen (zum Substrat besteht ja keine epitaktische Beziehung, und hohe Temperaturen sorgen dafür, dass die ankommenden Partikel nicht "liegenbleiben"), so dass sich bei hohen Temperaturen makroskopische Inseln unter-

geringe Dichte und damit einhergehend eine große Dicke. Die geschlossenen Schichten bis zu einer Temperatur von $T_S \approx 90^\circ C$ sind 250nm dick.

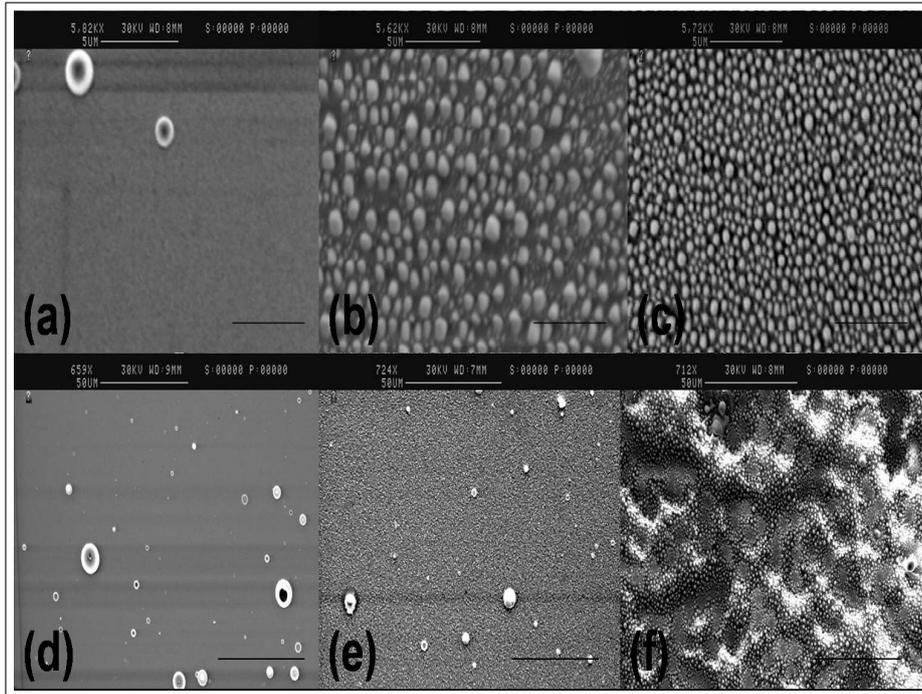


Abbildung 4.8: SEM - Bilder von auf Glas mittels PLD deponierten Bi - Schichten, (a) und (d): $T_S = 30^\circ C$, (b) und (e): $T_S = 120^\circ C$, (c) und (f): $T_S = 150^\circ C$. Der Maßstab der Bilder (a)-(c) beträgt $5\mu m$, der der Bilder (d)-(f) beträgt $50\mu m$. Bei den großen makroskopischen Partikeln, welche auch auf den bei $T_S = 30^\circ C$ abgeschiedenen Schichten vorhanden sind, handelt es sich um Droplets.

schiedlicher kristallografischer Orientierung bilden.

Winkelabhängigkeit der Textur

Die Ergebnisse der beiden vorhergehenden Teilabschnitte wurden durch *on-axis* - Beschichtung gewonnen, Targetnormale und Substratnormale waren (bis auf Vorzeichen) identisch. Lässt man nun sowohl Substrattemperatur $T_S = 30^\circ C$ ⁴ als auch Laserenergie am Target $E_L = 90mJ$ (damit also auch die Abscheiderate) konstant, und führt den PLD - Prozess unter Variation des Winkels zwischen Target- und Substratnormale durch, ergeben sich für die Textur die in Abbildung 4.9 gezeigten Ergebnisse.

Wie man sieht, führt die *on-axis*- Deposition zu *c*-Achsen- Wachstum. Eine (leichte) Verkippung um 30° ändert an dieser Wachstumsorientierung noch nichts, allerdings wird die Orientierungsverteilung der Kristallite breiter, wie die Halbwertsbreiten der Rockingkurven zeigen. Eine weitere Verkippung um 57° ⁵ und noch weiter um 75° führt schließlich zu einer quasi amorphen Schicht, welche im $\omega - 2\theta$ - Scan bis auf einen sehr geringen $Bi(012)$ - Reflex keine Vorzugsorientierung erkennen lässt.

Der Grund hierfür liegt zum einen darin, dass die Plasmafackel bei Einfall unter hohen Winkeln fast am Substrat "vorbei schießt", also nur wenige Atome überhaupt auf dem Glas landen und die Depositionsrates dadurch sehr gering ist, zum anderen wird aber sicherlich auch der Sputtereffekt der im Vergleich zum thermischen Verdampfen hochenergetischen

⁴ $T_S = 30^\circ C$ wurde gewählt, da bei kalter *on-axis* - Laserdeposition eine *c*-Achsen- Texturierung auftritt, wie im vorhergehenden Unterabschnitt gezeigt wurde.

⁵ 57° ist (fast) der Winkel zwischen $Bi(003)$ - und $Bi(012)$ - Ebene, die Wahl dieses Winkels wird in Abschnitt 4.2.2 einsichtig, wenn die Resultate der winkelabhängigen PL - Deposition auf gedampfte Keimschichten vorgestellt werden.

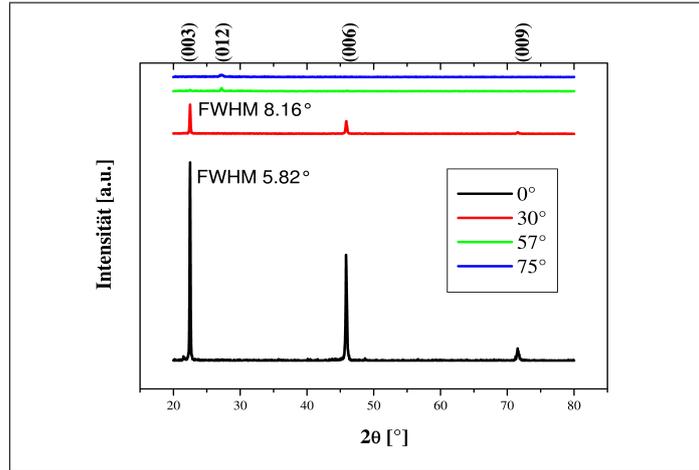


Abbildung 4.9: Winkelabhängigkeit der *out-of-plane* - Textur von mittels PLD deponierter *Bi* - Schichten auf Glas.

Teilchen eine Rolle spielen: bei off-axis- Deposition sorgt der das Substrat tangierende Teilchenstrom wahrscheinlich dafür, dass in der *Bi*(003) - Keimbildung begriffene Adatome weggesputtert werden, so dass sich auf Dauer keine stabilen Cluster dieser Orientierung bilden können. Für die Erklärung des (wenig ausgeprägten) Wachstums der *Bi*(012) - Orientierung für einen off-axis-Winkel von 57° kann auf Abschnitt 4.2.3 verwiesen werden, in welchem die Winkelabhängigkeit bei Laserdeposition auf eine Keimschicht diskutiert wird.

Im Gegensatz dazu ändert beim thermischen Verdampfen eine Änderung des Winkels zwischen Normale der Bedampfungsquelle und Substratnormale nichts an der sich bildenden c-Achsen- Orientierung. Dies verwundert auch nicht, da zum einen die keulenförmige Wolke des verdampfenden Wismuts wesentlich breiter und weniger gerichtet ist als die Plasmafackel beim PLD-Prozess, zum anderen aber auch die kinetische Teilchenenergie mit $E_{kin}^{Dampf} \approx 0.1eV$ so gering ist, dass mit Sicherheit kein Sputterverhalten erwartet werden kann.

Zusammenfassung

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse lassen erkennen, dass bei der Herstellung dünner *Bi*-Schichten auf amorphen Substraten (Glas)

- niedrige Laserenergien, gekoppelt mit niedrigen Substrattemperaturen ($T_S \leq 60^\circ C$) zu texturiertem c-Achsen- Wachstum führen,
- die Verteilung der Kristallite in den so erzeugten c-Achsen- orientierten Schichten allerdings deutlich schlechter als jene der durch thermisches Verdampfen erzeugten Schichten ist,
- hohe Laserenergien zu einem Wechsel der bevorzugten *out-of-plane* - Orientierung von *Bi*(003) - hin zu *Bi*(012) - Wachstum führen,
- hohe Temperaturen die Oberflächenmorphologie dahingehend ändern, dass sich (im Gegensatz zu geschlossenen Schichten bei Raumtemperatur) voneinander separierte, makroskopische Körner ausbilden, und dass

- ein Wechsel von on- zu off-axis-Beschichtung von texturierten zu (fast) amorphen Schichten führt.

Zu klären wäre noch, wieso sich beim Verdampfungsprozess überhaupt erst die c-Achsen-Orientierung ausbildet, während bei der hochenergetischen PLD für hohe Temperaturen und Laserenergiedichten eine Bevorzugung des $Bi(012)$ - Wachstumsmodos auszumachen ist. Einen Erklärungsansatz hierfür liefert die Arbeit [25], in welcher mittels kinetischer Monte-Carlo-Simulation gezeigt wird, dass es bei Schichtabscheidungsmechanismen, welche niederenergetische Partikel involvieren, dazu kommen kann, dass sich die Adatome eher an Oberflächen hoher Energie ansammeln, und deren Wachstum auf Kosten von Keimen mit Oberflächen niedrigerer Bindungsenergie bevorzugt wird. Bei solchen Prozessen (wie zum Beispiel beim Verdampfen), reicht die Energie der ankommenden Partikel nicht aus, um Rücksputtereffekte zu verursachen (welche gemäß [23] für Flächen hoher Oberflächenenergie stärker ausfallen als für solche mit geringer Oberflächenenergie). Daher ist bei solchen Prozessen das Schichtwachstum stärker durch Effekte wie zum Beispiel Oberflächendiffusion gesteuert. Der Autor argumentiert nun, dass sich auf der Substratoberfläche bewegende Atome eher an Keime anlagern werden, welche Flächen hoher Oberflächen- und damit Bindungsenergie liefern. Allerdings muss auch hier angemerkt werden, dass die Simulationen in der Arbeit von "perfekten" Substraten ausgehen und daher für nicht-epitaktische Abscheidungen wie im vorliegenden Fall nur bedingt übertragbar sind. Außerdem erklärt die Energiedifferenz der Teilchen in Dampf- bzw. Plasma-phase allein die unterschiedlichen Wachstumsorientierungen nicht ausreichend, da ja bei geringen Laserenergiedichten (welche dennoch im Vergleich zum thermischen Verdampfen zu hohen Teilchenenergien führen) und Substrattemperaturen auch beim PLD-Prozess ein c-Achsen- Wachstum auftritt. Erst die Kombination von hoher Temperatur und Laserenergie führt ja schließlich zum Wechsel der Wachstumsorientierung. Vermutlich ist also erst das Zusammenspiel aus Energiezuführung durch Heizen des Substrates (was aufgrund der geringen Schmelztemperatur von Wismut zu hoher Oberflächendiffusion und zu Abdampfeffekten der Atome auf dem Substrat führt) und Einfluss des hochenergetischen Teilchenstromes für den Wechsel der Schichtstruktur von texturiert zu polykristallin verantwortlich.

Weiterführende Untersuchungen hierzu müssten auf einer stärkeren Energievariation beim PLD-Prozess basieren, da nur so herausgefunden werden kann, wie groß der Einfluss der (kinetischen) Energie der Teilchen, welche Substrat bzw. wachsende Schicht erreichen, auf die kristallographische Orientierung des Bi -Filmes wirklich ist. Da die Ablationsschwelle des Bi -Targets der Energiesteuerung durch den Laser selbst Grenzen setzt, könnte solch eine Energieverminderung beispielsweise durch Abscheidung in einer Inertgasatmosphäre (zum Beispiel Ar) realisiert werden, in welcher durch Stoßprozesse zwischen ablatierten Partikeln und Gasatomen (und -molekülen) die Energie der das Target erreichenden Bi -Teilchen deutlich reduziert werden kann.

Ähnlich wie bei den gedampften Schichten blieben ϕ -Scans ergebnislos, die direkt auf Glas abgeschiedenen Bi - Schichten weisen also keine *in-plane* - Orientierung auf.

4.2.3 Abscheidung auf gedampfte Keimschichten

Wie gezeigt wurde, ergeben sich völlig unterschiedliche Schichtwachstums - und Texturbildungsmechanismen in Abhängigkeit des verwendeten Depositionsprozesses, wenn Bi direkt auf amorphe Materialien abgeschieden wird. Beim thermischen Verdampfen jedoch nimmt die *out-of-plane* - Orientierung der Schicht immer c-Achsen- Gestalt an. Dies

konnte nun dahingehend genutzt werden, dass durch thermisches Verdampfen hergestellte, texturierte *Keimschichten* von *Bi* auf Glas dem PLD-Prozess unterzogen und somit ein (pseudo-)homoepitaktisches⁶ Wachstum von *Bi* durch Laserdeposition induziert werden konnte. Wie die laserdeponierte Schicht auf den Keimschichten in Abhängigkeit von verschiedenen Prozessparametern wächst, soll im folgenden vorgestellt werden.

Laserenergiedichtenabhängigkeit der Textur

Zunächst wurde bei sonst konstant gehaltenen Parametern (Keimschichtdicke $d_K = (35 \pm 10)nm$, Substrattemperatur $T_S = 135^\circ C$) überprüft, wie sich die Textur der wachsenden Schicht in Abhängigkeit von der Laserenergie(dichte) am Target entwickelt. Zunächst einmal ist festzustellen, dass die wachsende Schicht die durch die Keimschicht vorgegebene Orientierung annimmt, also nicht in den *Bi*(012) - Wachstumsmode oder gar in polykristallines Wachstum übergeht, siehe Abbildung 4.10.

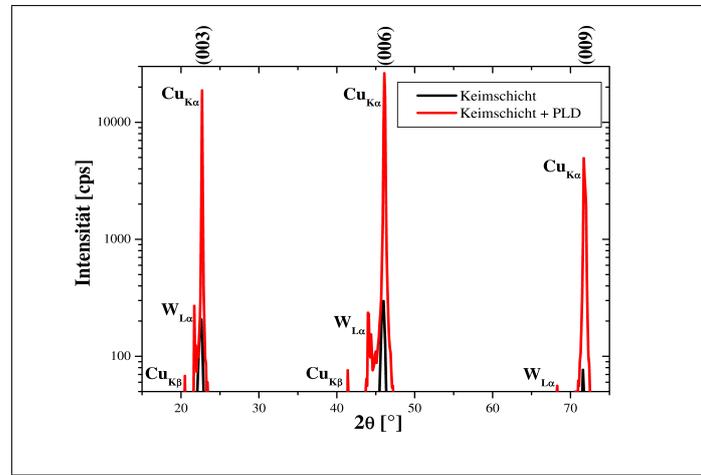


Abbildung 4.10: Typischer $\omega - 2\theta$ - Scan einer laserdeponierten *Bi*-Schicht auf einer gedampften *Bi*-Keimschicht. Die Röntgenröhre besitzt eine *Cu*-Anode und eine *W*-Kathode. Die neben den *Cu*-Linien detektierten *W*-Linien kommen sicher dadurch zustande, dass sich nach fortgeschrittener Betriebszeit auf der Anode ein *W*-Film gebildet hat, welcher nun seinerseits von den aus der Kathode emittierten Elektronen zum Aussenden charakteristischer Röntgenstrahlung angeregt wird.

Dies ist in Anbetracht der Tatsache, dass nun ein epitaktisches System vorliegt, auch nicht weiter erstaunlich. Interessant ist aber, dass die mittels PLD abgeschiedenen Schichten auf den Keimschichten im allgemeinen eine bessere Textur (im Sinne einer geringeren Winkelabweichung der c-Achsen- orientierten Kristallite von der Substratnormale) aufweisen als die der Keimschichten selbst. Dies manifestiert sich in einer Verbesserung der Halbwertsbreiten der Rockingkurven der *Bi*(003) - Peaks zu kleineren Werten hin.

Abbildung 4.11 zeigt zweierlei: Einerseits führt der PLD-Prozess auf *Bi*-Keimschichten immer zu einer Verbesserung der Kristallitorientierungsverteilung, die Halbwertsbreiten der Schichten liegen mit Werten von $FWHM_{Schicht} = (1.3...2.0)^\circ$ deutlich unter jenen der Keimschichten, welche im Bereich von $FWHM_{Keim} \approx 3^\circ$ liegen. Andererseits scheint eine Erhöhung der Laserenergie (und damit der Energie der Partikel in der Plasmafackel)

⁶„Pseudo“-homoepitaktisch, da keine echte Epitaxie vorliegt, zum einen, da die Keimschicht weit davon entfernt ist, einkristallin zu sein, zum anderen, weil beide Prozesse nicht *in situ* durchgeführt werden konnten und die Keimschichten daher mit Sicherheit eine dünne Oxidschicht aufweisen.

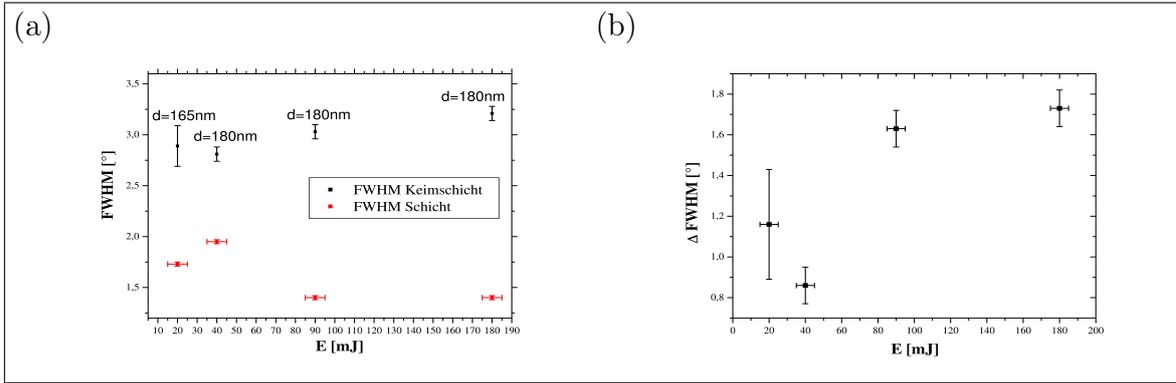


Abbildung 4.11: Änderung der Halbwertsbreite der Rockingkurven des $Bi(003)$ - Peaks in Abhängigkeit von der Laserenergie, (a): absolute FWHM - Werte, (b): Differenz der FWHM - Werte vor und nach dem PLD - Prozess.

zu einer stärkeren Verbesserung der Orientierungsverteilung zu führen. Zwar ist die Differenz der Halbwertsbreiten bei einer Laserenergie von $E_L = 20mJ$ am Target höher als bei $E_L = 40mJ$, zu höheren Energien hin steigt die Differenz $\Delta FWHM$ jedoch stark an. Eine mögliche Ursache hierfür könnte wieder der schon beschriebene Sputtereffekt der ankommenden Atome sein, welche bei dem hier vorliegenden on-axis- Prozess bevorzugt Kristallite "angreifen", die stärker verkippt zur Substratnormale stehen. Es wird daher bevorzugt zu einem Anlagern der Adatome an solche Kristallite kommen, welche eine bezüglich der Substratnormalen geringe Verkipfung aufweisen. Das schnellere Weiterwachsen solcher "geraden" Körnchen führt wiederum zu Abschattungseffekten bezüglich der stärker verkippten Blöckchen, so dass im Laufe des Prozesses in der wachsenden Schicht die stärker verkippten Kristallite überwachsen werden und sich somit im Endeffekt eine bessere Textur als die durch die Keimschicht vorgegebene ergibt.

Im Hinblick auf eine möglichst gute *out-of-plane* - Orientierung wäre unter diesen Gesichtspunkten eine möglichst hohe Teilchenenergie wünschenswert. Ohne Hinzunahme einer Ionenquelle (IBALD) lässt sich dies nur durch eine hohe Laserenergie erreichen, was zum einen zu stärkerem Materialab- und Energieeintrag in das Target, zum anderen aber auch zu einem viel stärkeren Energieeintrag in die Plasmafackel führt, da ja ein Großteil der Laserenergie während des Pulses das Target nicht erreicht, sondern die Plasmafackel erhitzt.

Hohe Laserenergien wiederum führen aber zu dem Problem, dass das niedrigschmelzende Targetmaterial oberflächlich stark aufschmilzt und während der Beschichtung aufraut, was wiederum zu einer starken Erhöhung der Droplettdichte am Substrat führt, siehe Abbildung 4.12. Deutlich zu erkennen ist eine Zunahme von Dropletzahl und -größe durch Erhöhung der Laserenergie. Normalerweise erweisen sich Droplets als Problem bei der Schichtabscheidung, da sie den Aufbau der Kristallordnung behindern, also gewissermaßen "hausgemachte" Fehlstellen in den Schichten darstellen. Im vorliegenden System scheint das Vorhandensein der Droplets jedoch nicht zu stören. Eventuell wird ein für die Texturbildung ungünstiger Dropleteinfluss also durch die positiven Effekte der höheren Laserenergie (Sputterwirkung) überkompensiert. Denkbar wäre aber auch, dass der Dropleteintrag hier nicht negativ wirkt, sondern das gerichtete Wachstum sogar dahingehend begünstigt, dass es zu einem Spannungsabbau der auf der nicht perfekten Keimschicht wachsenden Schicht führt. Es ist durchaus denkbar, dass die laserdeponierten Schichten - aufgrund von Versetzungs- und Anordnungsfehlern in den Keimschichten, welche ja mit-

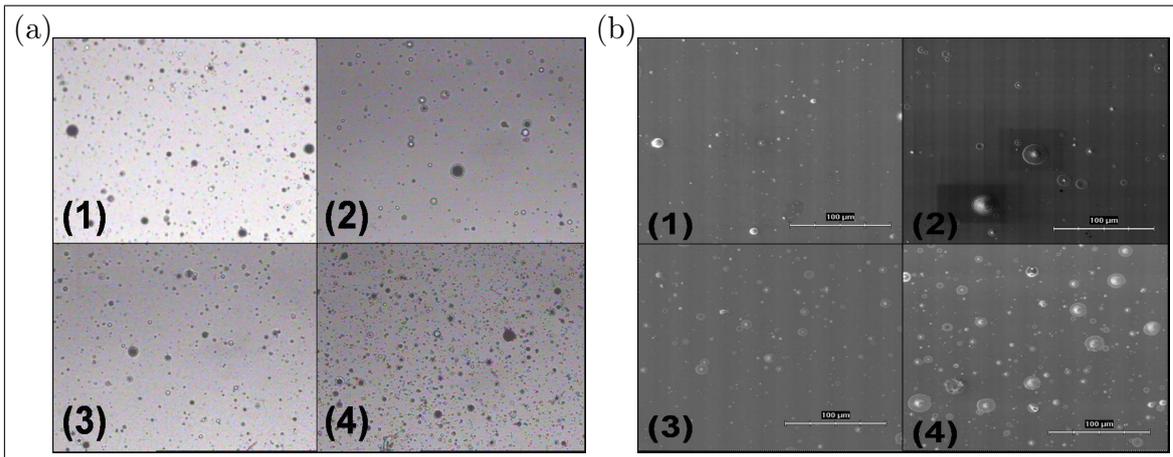


Abbildung 4.12: Zunahme der Droplettdichte mit Erhöhung der Laserenergie, (a): Lichtmikroskop, (b): SEM. Die Nummerierung indiziert jeweils folgende Energien: (1): 20mJ, (2): 40mJ, (3): 90mJ und (4): 180mJ. Der Maßstab beträgt $100\mu\text{m}$.

nichten einkristallin gewachsen sind - verzerrt aufwachsen. Durch den Einbau makroskopischer Partikel in die wachsende Schicht könnte es zu Relaxationseffekten kommen, welche zu einem geordneterem Schichtwachstum der nachfolgenden Atomlagen führen.

Unter diesen Gesichtspunkten wäre also eine sehr hohe Laserenergie wünschenswert. Um aber das Target zu schonen, darf die Energie auch nicht zu hoch gewählt werden, wie man in Abbildung 4.13 schön erkennen kann. Wie man sieht, führt die hohe Laserenergie am Target zum Aufschmelzen und zur Ausbildung einer löchrigen Struktur, welche sich bis tief unter die Oberfläche fortsetzt. Abbildung 4.13(d) zeigt ein Foto des Targets nach Beschuss: Am Rand und in der Mitte⁷ kann man erkennen, wie das (geschliffene) Material vor Durchführung des PLD - Prozesses aussah.

Als Kompromiss zwischen Schonung des Targets und hoher Laserenergie wurde für die folgenden Versuche eine Energie von 90mJ , entsprechend einer Energiedichte von $2.25\text{J}/\text{cm}^2$ (zu Beginn des Prozesses) verwendet.

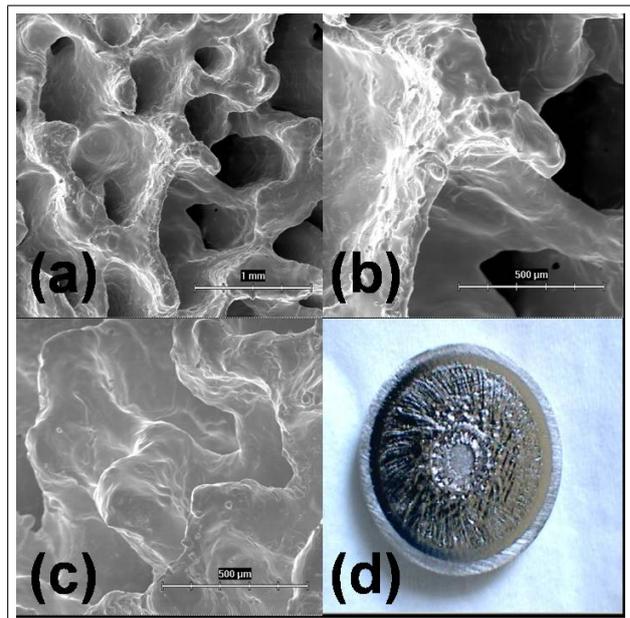


Abbildung 4.13: Bilder (a)-(c) zeigen elektronenmikroskopische Aufnahmen des Targets nach 20minütigem Beschuss mit 180mJ Laserenergie, Bild (d) ein Foto des Targets nach Beschuss. An Rand und Mitte des Targets (d) kann man erkennen, wie das Target vor Beschuss abgeschliffen aussah (Details siehe Text).

⁷Der Fokus war bei der Beschichtung leicht dejustiert und lag etwas oberhalb des Mittelpunktes des sich drehenden Targets, so dass in dessen Mitte ein kreisförmiger Bereich nicht an der Ablation beteiligt war.

Substrattemperaturabhängigkeit der Textur

Im folgenden wird dargestellt, welchen Einfluss die Substrattemperatur auf das Wachstum von *Bi*-Schichten hat, wenn man bei sonst gleichen Parametern (Laserenergie $E_L = 90mJ$, Keimschichtdicke $d_K = (100 \pm 10)nm$, Schichtdicke $d = 180nm$, $FWHM_{Keim} \approx 2.6^\circ$) auf gedampfte Keimschichten abscheidet.

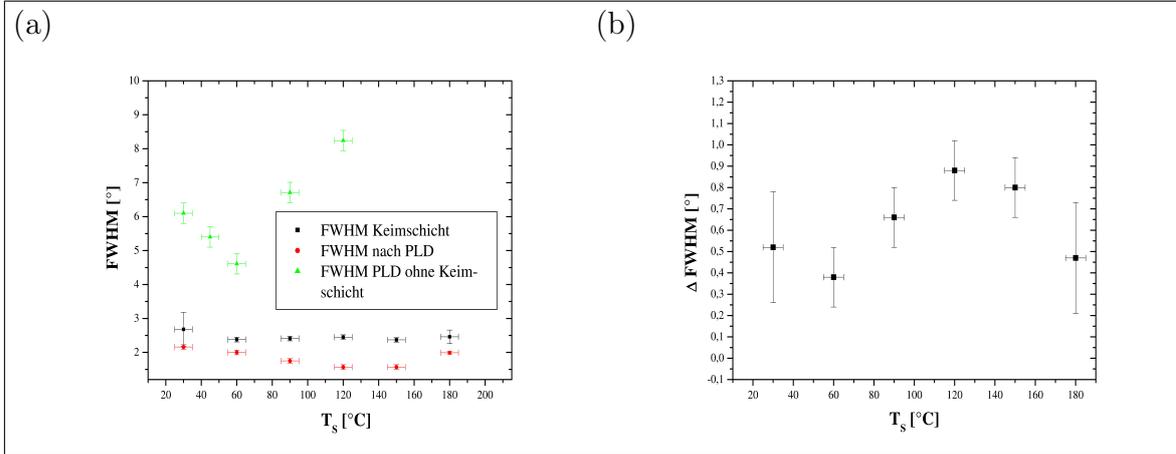


Abbildung 4.14: Änderung der Halbwertsbreite der Rockingkurven des *Bi*(003) - Peaks in Abhängigkeit von der Substrattemperatur, um den Unterschied zur keimschichtfreien PLD deutlich zu machen, sind die FWHM - Werte des *Bi*(003) - Reflexes für diese Art der Abscheidung mit eingetragen (für $T_S \geq 120^\circ C$ sind diese Schichten polykristallin und die resultierenden FWHM - Werte $>20^\circ$). (a): Absolute FWHM - Werte, (b): Differenz der FWHM - Werte vor und nach dem PLD - Prozess.

Wie Abbildung 4.14 (b) zeigt, nimmt von Raumtemperatur ausgehend, die Verbesserung der Textur bis zu einer Temperatur von $T_S \approx (135 \pm 15)^\circ C$ zu, um danach wieder abzunehmen. Höhere Temperaturen als $T_S \approx (195 \pm 5)^\circ C$ lassen sich nicht einstellen, da dann beim Arbeitsdruck von $p \leq 2 \cdot 10^{-4} Pa$ die dünnen Schichten sublimieren⁸. Die Erklärung hierfür liegt sicherlich darin, dass die Wärmeenergieeinkopplung durch die Heizung des Substrates das gerichtete Wachstum aus Gründen, welche in Abschnitt 4.1.2 diskutiert wurden (erhöhte Oberflächendiffusion,...), zunächst begünstigt, dann aber für Temperaturen, welche zu nah am Schmelz- bzw. Sublimationspunkt liegen, durch Abdampfen der Adatome die Texturierung behindert. Auffällig ist dennoch, dass auch hier gilt: die Halbwertsbreiten $FWHM_{Schicht}$ der Rockingkurven der *Bi*(003) - Reflexe sind für den gesamten abgedeckten Temperaturbereich immer geringer als jene der Keimschichten, $FWHM_{Keim}$. Es kommt also in jedem Fall zu einer Texturverbesserung, und im Vergleich zu direkt auf Glas mittels PLD abgeschiedenen Schichten stechen die Unterschiede sofort ins Auge: bei der Abscheidung unter hohen Temperaturen führt die "Verwendung" einer Keimschicht zu einer Reduktion der Halbwertsbreite des *Bi*(003) - Reflexes von $FWHM_{ohne} \approx 8.5^\circ$ zu $FWHM_{mit} \approx 1.5^\circ$, also um nahezu eine Größenordnung! Da der Temperaturbereich von $T_S = (135 \pm 15)^\circ C$ für eine möglichst gute Textur am attraktivsten scheint, wurden die weiteren Versuche mit dieser Temperatur (und einer Laserenergie $E_L = 90mJ$) durchgeführt.

⁸An dieser Stelle sollte angemerkt werden, dass die angegebenen Temperaturen von einem Thermoelement gemessen werden, dass zwar durch Leitsilber thermisch mit dem Heizerblock gekoppelt ist, aber dennoch gut 5cm entfernt von der Stelle sitzt, auf welcher die Substrate bei der Abscheidung befestigt waren. Die "wahre" Temperatur an der Substratoberfläche wird also mit Sicherheit eine andere sein!

Interessant ist auch die Betrachtung der Oberflächenmorphologie: Die Bilder der Abbildung 4.15 wurden gewonnen, indem bei der Herstellung der Keimschicht durch eine Blende ein Teil des Glassubstrates nicht mit beschichtet wurde. Der anschließende PLD - Prozess bei einer Substrattemperatur von $T_S = 135^\circ C$ führte also einerseits zu einem epitaktischen Wachstumsverhalten [rechter Bildteil in Abbildung 4.15 (a) und unterer Bildteil in den Abbildungen 4.15 (b) und 4.15 (c)], andererseits aber auch zum Schichtwachstum auf amorphem Substratmaterial [linker Bildteil in Abbildung 4.15 (a) und oberer Bildteil in den Abbildungen 4.15 (b) und 4.15 (c)].

Wie man deutlich erkennen kann, wächst *Bi* auf der Keimschicht auch bei hohen Temperaturen glatt auf, im Gegensatz zu den inselförmigen *Bi*-Konglomeraten, welche sich auf dem reinen Glassubstrat bilden. Wenn man bedenkt, dass auf der Keimschicht ein Epitaxieverhalten vorliegt, ist dies auch anschaulich klar: da nun die Adatome auf eine durchgehende *Bi*-Schicht treffen, spüren Sie ein von der Unterlage ausgehendes attraktives Potential und haben keinen energetischen Vorteil mehr durch Bildung dreidimensionaler, voneinander separierter Cluster, wie es bei hohen Temperaturen auf dem Glassubstrat der Fall ist.

Der Effekt lässt sich auch mithilfe der *Kapillartheorie* erklären: diese beschreibt das Auftreten von Insel-, Lagen- oder Stranski-Krastanov-Wachstum durch die Verhältnisse der Oberflächenspannungen γ_{SD} , γ_{FS} und γ_{FD} zwischen Film (Index *F*), Substrat (Index *S*) und Dampfphase (Index *D*). Bezeichnet α den Winkel zwischen γ_{FS} und γ_{FD} , lässt sich zeigen das

$$\gamma_{SD} = \gamma_{FS} + \gamma_{FD} \cdot \cos(\alpha), \quad (4.1)$$

nachzulesen zum Beispiel in [1]. Für Lagenwachstum muss natürlich $\alpha = 0$ gelten. Bei der Abscheidung auf die Keimschicht gilt einerseits $\gamma_{FS} = 0$ (Da das Substrat für ankommenden Teilchen nun nicht mehr Glas, sondern *Bi* ist) und andererseits $\gamma_{SD} \equiv \gamma_{FD}$. Ein Blick in Gleichung (4.1) zeigt, dass dann automatisch $\cos(\alpha) = 1$, also die Lagenwachstumsbedingung $\alpha = 0$, gelten muss. Bei der Abscheidung auf Glas jedoch ändert sich das Benetzungsverhalten entsprechend der hier auftretenden, unterschiedlichen Oberflächenspannungen jeweils zwischen Glas, Schicht und Dampfphase, was zum Inselwachstum führt.

Besonders eindrucksvoll gestaltet sich in Abbildung 4.15 der Grenzbereich, der den sukzessiven Übergang vom Lagen- zum Inselwachstum schön erkennen lässt.

Keimschichtdickenabhängigkeit der Textur

Des weiteren wurde überprüft, welchen Einfluss die Keimschichtdicke auf die Textur der Folgeschicht hat. Zu diesem Zweck wurde bei sonst gleichen Parametern (Laserenergie am Target $E_L = 90mJ$, Substrattemperatur $T_S = 135^\circ C$, Schichtdicke $d = (275 \pm 35)nm$) auf Keimschichten unterschiedlicher Dicke abgeschieden.

Aus Abbildung 4.16 (a) lassen sich mehrere Erkenntnisse gewinnen. Zunächst sieht man, dass schon das Vorhandensein einer Keimschicht sehr geringer Dicke $d_K \approx 10nm$ (was im-

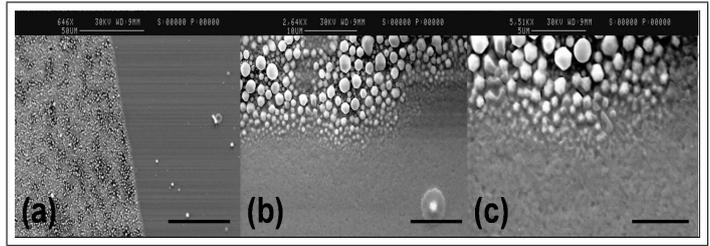


Abbildung 4.15: Oberflächenmorphologie von laserdeponierten Schichten auf Glas *und* Keimschicht (Details siehe Text). (a): Schichtdicke 200nm, Maßstab 50µm, (b): Schichtdicke 500nm, Maßstab 10µm, (c): Schichtdicke 500nm, Maßstab 5µm.

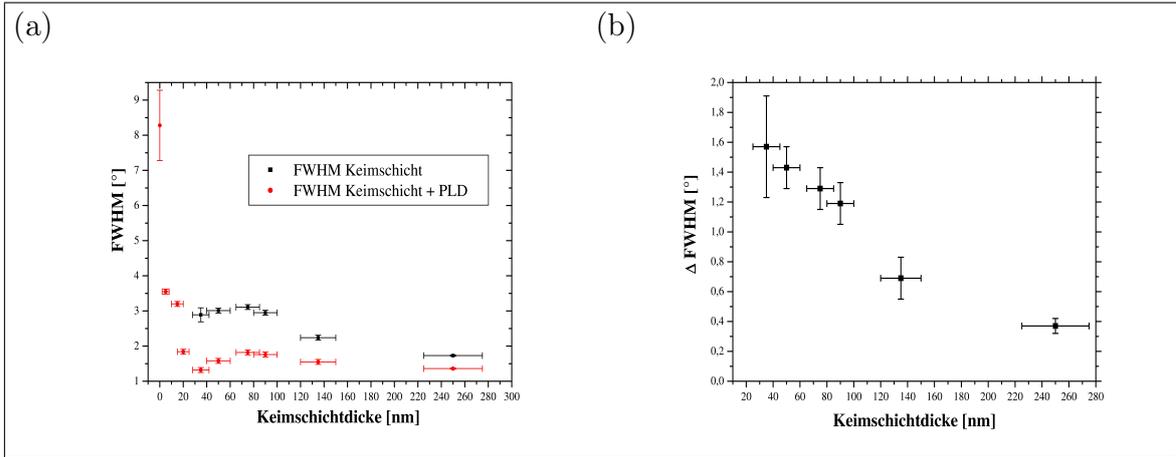


Abbildung 4.16: Änderung der Halbwertsbreite der Rockingkurven des $Bi(003)$ - Peaks in Abhängigkeit von der Keimschichtdicke, (a) Absolute FWHM-Werte, (b): Differenz der Halbwertsbreiten vor und nach dem PLD-Prozess. Für Keimschichtdicken $d_K \leq 35nm$ konnte der FWHM-Wert der Keimschicht nicht ermittelt werden. Der Messwert für $d_K = 0nm$ entspricht der direkten Abscheidung auf Glas.

merhin nur etwa 10 c-Achsen- orientierten Elementarzellenlagen entspricht) im Vergleich zur Abscheidung auf dem reinen Glassubstrat einen anderen Wachstumsmechanismus erzeugt: Ohne Keimschicht bildet sich bei $T_S = 135^\circ C$ eine polykristalline Schicht, in welcher vor allem Kristallite, welche $Bi(003)$ - orientiert sind, mit solchen "konkurrieren", welche eine $Bi(012)$ - Orientierung aufweisen. Die Halbwertsbreite des $Bi(003)$ - Reflexes ist demzufolge mit $FWHM_{Schicht} \approx 8^\circ$ sehr breit. Hat man allerdings vorher eine dünne Keimschicht der Dicke $d_K \approx 10nm$ aufgebracht, Wächst eine rein c-Achsen- orientierte Schicht, die Halbwertsbreite sinkt sofort auf Werte von $FWHM_{Schicht} < 4^\circ$.

Zusätzlich kann man erkennen, dass bis zu einer Keimschichtdicke $d_K = (35 \pm 10)nm$ die Halbwertsbreite der Rockingkurve des $Bi(003)$ - Reflexes der laserdeponierten Schicht weiterhin stark abfällt bis auf Werte von $FWHM_{Schicht} \approx 1.3^\circ$. Für dickere Keimschichten, $35nm < d_K < 100nm$, steigt die Rockingkurvenhalbwertsbreite der $Bi(003)$ - Peaks der Folgeschicht jedoch wieder leicht an, obwohl die Keimschichthalbwertsbreiten alle annähernd gleiche Werte $FWHM_{Keim} \approx (2.8 \pm 0.2)^\circ$ aufweisen. Für dickere Keimschichten sinkt dann die Halbwertsbreite $FWHM_{Schicht}$ zwar wieder, allerdings ist dann aber auch aufgrund der Dicke der Keimschicht deren Orientierung selbst schon besser (siehe Abschnitt 4.1.3).

Trägt man nun die Differenz der Halbwertsbreiten $FWHM_{Keim} - FWHM_{Schicht}$ über der Keimschichtdicke auf, wie in Abbildung 4.16 geschehen, erkennt man, von $d_K = 35nm$ ausgehend⁹, ein fast lineares Absinken dieser Differenz.

Die Erklärung für dieses Verhalten findet sich, wenn man bedenkt, dass bei der Messung am Bragg-Brentano-Diffraktometer die verwendete Röntgenstrahlung über die gesamte Schichtdicke mittelt, also auch die Keimschicht einen Einfluss auf die Gestalt der Rockingkurven hat. Zwar kommt es zur Absorption der verwendeten $(Cu_{K\alpha})$ - Strahlung, gemäß dem *Lambert-Beerschen* Gesetz beträgt der Intensitätsverlust:

$$I = I_0 \cdot \exp(-\mu l), \quad (4.2)$$

⁹Für $d_K < 35nm$ sind die $FWHM_{Keim}$ -Werte nicht bestimmbar, so dass man nicht mit $d_K = 0nm$ starten kann.

wenn I die resultierende und I_0 die einfallende Intensität bezeichnet, mit μ als linearem Absorptionskoeffizient, welcher natürlich von der einfallenden Strahlung abhängig ist, und l als Absorptionslänge in der Schicht, welche sich bei Einfall unter dem Braggwinkel θ bei einer (Gesamt-)Schichtdicke d zu

$$l = \frac{2d}{\sin(\theta)} \quad (4.3)$$

ergibt. Einen Abfall auf $I/I_0 = 1/e$ erhält man also für $1/\mu = 2d/\sin(\theta)$. Für kristallines Wismut ist der Absorptionskoeffizient für $Cu_{K\alpha}$ - Strahlung mit $\mu_{Cu}^{theo} = 2396.1 \text{ cm}^{-1}$ tabelliert (siehe [7]), somit ergäbe sich eine kritische Tiefe, bis zu welcher die Röntgenstrahlung gelangt, von $t \approx 410 \text{ nm}$. Wie im Anhang A.4 gezeigt wird, beträgt der experimentell ermittelte Absorptionskoeffizient lediglich $\mu_{Cu}^{exp} \approx 1900 \text{ cm}^{-1}$, was auf eine geringere Dichte der Schicht im Vergleich zum Bi - Festkörper zurückgeführt werden kann. Mit diesem Wert für μ ergibt sich eine kritische Tiefe von $t \approx 500 \text{ nm}$. In jedem Fall *erreicht* die Röntgenstrahlung also die Keimschicht. Je dicker nun die Keimschicht, desto größer wird deren Einfluss auf die Rockingkurve des $Bi(003)$ - Reflexes nach Durchführung des PLD - Prozesses. Anders ausgedrückt: je dünner die Keimschicht, desto stärker ist die besser orientierte laserdeponierte Schicht für die resultierende Rockingkurvenhalbwertsbreite verantwortlich, und desto kleiner wird deren Wert. Dünner als $d_K \approx 35 \text{ nm}$ darf die Keimschicht allerdings auch nicht gewählt werden, um eine starke Verbesserung der Textur zu erhalten, was sicherlich daran liegt, dass zu dünne Keimschichten selbst nur ein c-Achsen-Wachstum geringer Qualität aufweisen.

Im Sinne einer möglichst guten Texturierung der Schicht wurde also für die folgenden Versuch eine Keimschichtdicke von $d_K = 35 \text{ nm}$ gewählt.

Schichtdickenabhängigkeit der Textur

Bei festgehaltener Laserenergie $E_L = 90 \text{ mJ}$ und Substrattemperatur $T_S = 135^\circ \text{ C}$ wurden im Folgenden auf $d_K = 35 \text{ nm}$ dicken Keimschichten verschieden dicke Schichten durch PLD hergestellt und deren Textur mittels XRD und RBS untersucht.

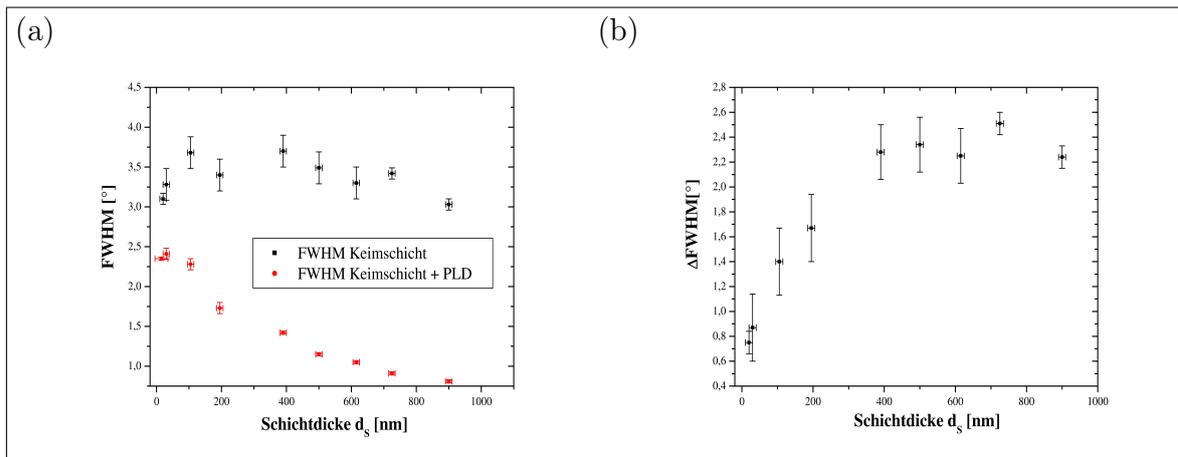


Abbildung 4.17: Änderung der Halbwertsbreite der Rockingkurven des $Bi(003)$ - Peaks in Abhängigkeit von der Schichtdicke, (a) Absolute FWHM-Werte, (b): Differenz der Halbwertsbreiten vor und nach dem PLD - Prozess.

Wie Abbildung 4.17 (a) zeigt, nimmt bei sonst gleichen Parametern die Halbwertsbreite der Rockingkurve des $Bi(003)$ - Peaks mit zunehmender Schichtdicke stark ab: haben

die Keimschichten noch (relativ) breite Rockingkurven, $FWHM_{Keim} \approx (3.3 \pm 0.3)^\circ$, so zeigen mittels PLD abgeschiedene Schichten einer Dicke $d_S \geq 700nm$ Werte von $FWHM_{Schicht} < 1^\circ$, was einer Verbesserung der Halbwertsbreite von $\Delta FWHM > 2^\circ$ entspricht. Abbildung 4.17 (b) legt die Vermutung nahe, dass die Texturverbesserung ab einer Schichtdicke von ca. $d_S = 400nm$ in einen Sättigungsbereich geht. Diese Schichtdicke entspricht also fast der im vorherigen Abschnitt eingeführten kritischen Tiefe $t \approx 500nm$, ab welcher die $Cu_{K\alpha}$ - Strahlung die schlechter texturierte Keimschicht nicht mehr erreicht. Dies würde die Vermutung nahe legen, dass die Schicht auf der Keimschicht "von Anfang an" gut aufwächst und man eine bestimmte Verbesserung der Halbwertsbreite $\Delta FWHM$ ab einer bestimmten Schichtdicke nicht überschreiten kann. Diese Interpretation kann so aber nicht richtig sein, wie die Abbildung 4.18 zeigt. Wie man sieht, ändert sich bei der "rückwärtigen" Messung der $FWHM_{Schicht}$ - Werte durch sukzessives Abätzen einer 900nm dicken Schicht nicht viel: die Halbwertsbreite bleibt (im Rahmen der Messgenauigkeit) fast konstant auf einem Wert von $FWHM_{Schicht} = (0.83 \pm 0.05)^\circ$. Dies steht im absoluten Widerspruch zu Abbildung 4.17 (a), welche für die abgeätzte Schicht eine Verschlechterung der Halbwertsbreite um fast $\Delta FWHM = 1^\circ$ nach oben erwarten ließe, wenn man die Schicht bis zur Keimschicht abdünnt.

Um den Grund hierfür herauszufinden, muss betrachtet werden, welchen Unterschieden die dicken Schichten ($d_S > 700nm$) im Vergleich zu den dünneren Schichten bei der Schichtabscheidung ausgesetzt sind. Zwei Faktoren müssen hierzu in Betracht gezogen werden: erstens dauert die Herstellung der dickeren Schichten länger (eine Schicht der Dicke $d_S \approx 200nm$ wird bei einer Laserenergie $E_L = 90mJ$ binnen 13min abgeschieden, für eine $d_S \approx 900nm$ dicke Schicht muss man den Prozess 92min laufen lassen). Demzufolge sind diese Schichten länger der Substrattemperatur $T_S = 135^\circ C$ ausgesetzt, die *in situ*-Temperwirkung, welche die gesamte Schicht durchdringt, wirkt sich bei den dickeren Schichten wesentlich stärker aus. Zweitens ist die längere Prozessdauer bei der Deposition dickerer Schichten mit einem verstärkten Auftreten von Droplets verbunden, siehe Abbildung 4.19.

Der schon diskutierte, unter Umständen positive Einfluss der Droplets auf die Texturbildung macht sich hier also stärker bemerkbar und wirkt, genau wie die Substrattemperatur T_S , auf die gesamte Schicht. Abbildung 4.19 (e) zeigt ein solches Droplet auf der Schicht¹⁰. An dieser Stelle muss noch angemerkt werden, dass "nachträgliche" Temperversuche an der fertigen Schicht keine wesentliche Texturverbesserung mehr erzeugten (so erbrachte zum Beispiel das 24-stündige Tempern einer 500nm dicken Schicht bei einer Temperatur von $T = 190^\circ C$ lediglich eine Reduktion der Halbwertsbreite von $FWHM_{Schicht}^{vor} = 1.34^\circ$

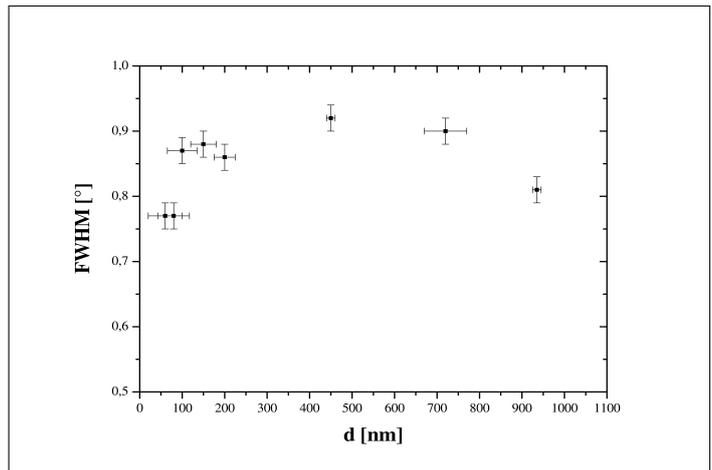


Abbildung 4.18: Halbwertsbreiten der Rockingkurven des $Bi(003)$ - Peaks in Abhängigkeit von der Schichtdicke, gemessen an einer ursprünglich $d_S = 900nm$ dicken Schicht, welche sukzessive mittels IBE abgedünnt wurde. "Dicke" meint hier die Gesamtdicke der Probe, also $d_K + d_S$.

¹⁰Der linke obere Bildbereich zeigt, ähnlich wie in Abbildung 4.15, keimschichtfreies Gebiet.

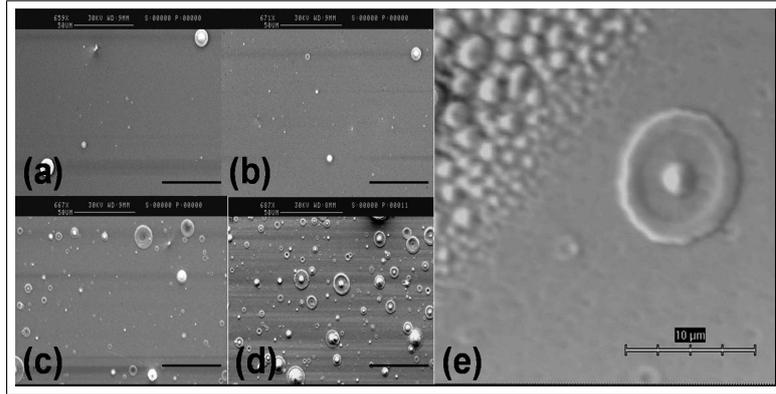


Abbildung 4.19: Zunahme der Droplettdichte mit zunehmender Schichtdicke. (a): $d_S = 20\text{nm}$, (b): $d_S = 100\text{nm}$, (c): $d_S = 500\text{nm}$, (d): $d_S = 735\text{nm}$. Maßstäbe: Abbildungen (a)-(d) je $50\mu\text{m}$, Abbildung (e) $10\mu\text{m}$. Details siehe Text.

auf $FWHM_{Schicht}^{nach} = 1.25^\circ$, also um nur 0.1°). Der positive Einfluss hoher Substrattemperaturen scheint sich also nur auszuwirken, wenn die Schicht in der Entstehung begriffen ist.

Als weiteres Maß für die kristalline Qualität einer Schicht wurde in Abschnitt 2.4.3 der Parameter χ_{min} eingeführt, welcher das Intensitätsverhältnis von *aligned*- und *random*-RBS-Spektren beschreibt. Abbildung 4.20 zeigt, wie sich χ_{min} als Funktion der Schichtdicke verhält¹¹. Deutlich zu erkennen ist, dass χ_{min} mit zunehmender Schichtdicke d_S kleiner, die Winkelverkipfung der *c*-Achsen-orientierten Kristallite also geringer wird.

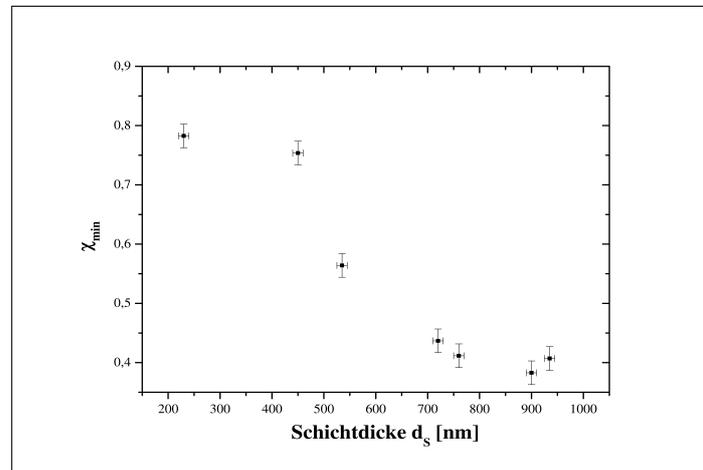


Abbildung 4.20: Änderung des Parameters χ_{min} mit der Schichtdicke d_S .

Zusammenfassend lässt sich im Sinne einer möglichst guten *out-of-plane*-Textur in Bezug auf die Schichtdicke also festhalten: Je dicker die Schicht, desto besser ist die Orientierungsverteilung der in *c*-Achsen-Richtung gewachsenen Kristallite.

¹¹Die *aligned*-Channelingrichtung ist durch die hexagonale *c*-Achse vorgegeben.

Winkelabhängigkeit der Textur

Ein im Vergleich zur keimschichtfreien Abscheidung sehr interessantes Resultat ergibt sich, wenn man auf c-Achsen-orientierte Keimschichten von der on- zur off-axis- Deposition wechselt. Nach Formel (A.1) (siehe Anhang) ergibt sich ein Winkel $\alpha = 56.4^\circ$ zwischen den $Bi(003)$ - und den $Bi(012)$ -Ebenen. Ändert man nun den Winkel ϕ zwischen Target- und Substratnormale beim PLD-Prozess, ergibt sich die in Abbildung 4.22 dargestellte Abhängigkeit der *out-of-plane*-Textur von ϕ . Auch hier wurden wiederum die Abscheidungsparameter (abgesehen von ϕ) bei der Deposition weitestgehend konstant gehalten¹². Abgeschieden wurde je 25 Minuten lang mit $E_L = 90mJ$ bei $T_S = 30^\circ C$ auf $d_K \approx 35nm$ dicke Keimschichten vergleichbarer Qualität ($FWHM_{Keim} \approx (2.7 \pm 0.3)nm$).

Folgendes Verhalten wird deutlich: beim on-axis-Prozess bleibt erwartungsgemäß die c-Achsen-Orientierung der Keimschicht erhalten, es kommt zur schon vielfach beschriebenen Verbesserung dieser Textur im Sinne einer Verkleinerung der Rockingkurvenhalbwertsbreite des $Bi(003)$ -Reflexes.

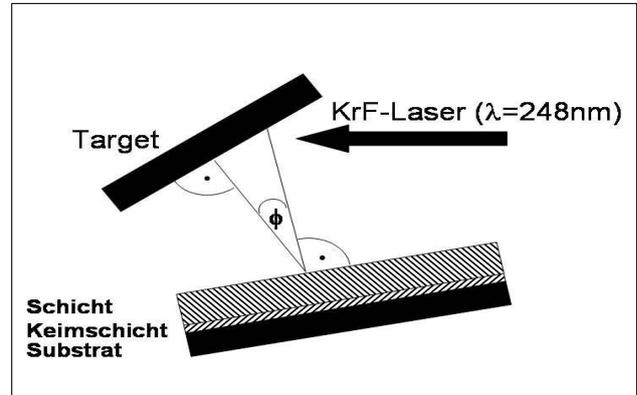


Abbildung 4.21: Zur Definition des Winkels ϕ .

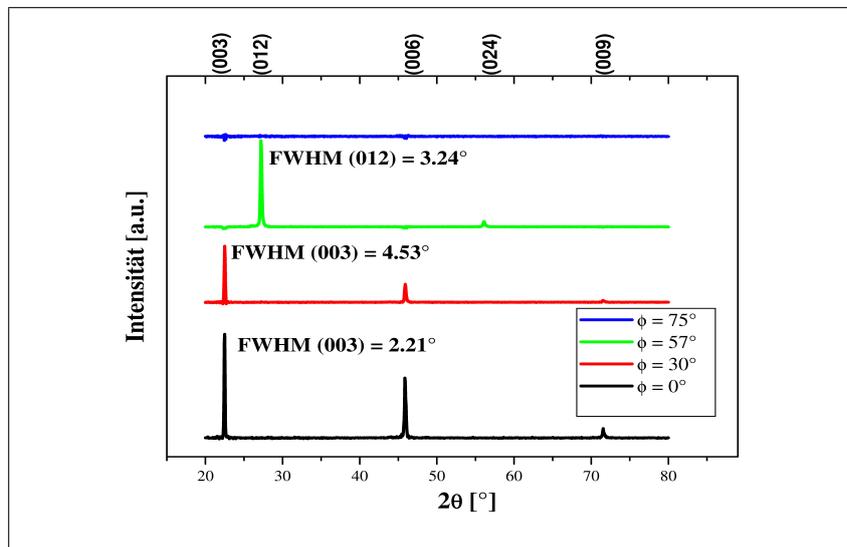


Abbildung 4.22: Änderung der *out-of-plane*-Textur der laserdeponierten Schicht auf c-Achsen-orientierter Keimschicht mit dem Winkel ϕ zwischen Target- und Substratnormale. Die (vor dem PLD-Prozess bestimmten) Intensitäten der Keimschicht wurden subtrahiert, um zu verdeutlichen, dass es bei der Abscheidung unter $\phi = 57^\circ$ keinen laserdeponierten c-Achsen-Anteil in der Schicht gibt. Bei $\phi = 75^\circ$ ist die per PLD abgeschiedene Schicht offensichtlich amorph, durch die Absorption kommt es zu den scheinbar negativen Werten an den Stellen, wo sonst die $Bi(00n)$ -Reflexe zu finden sind.

¹²Um die Schichtdicke konstant zu halten, hätten im Vorfeld die Raten bei der off-axis-Deposition bekannt sein müssen. Die on-axis abgeschiedene Schicht ist ca. 250nm dick.

Entsprechend der niedrigen Substrattemperatur $T_S = 30^\circ\text{C}$ ¹³ ist die resultierende Halbwertsbreite mit $FWHM_{Schicht}(\phi = 0^\circ) = 2.21^\circ$ jedoch nur geringfügig besser als jene der Keimschicht $FWHM_{Keim}(\phi = 0^\circ) = 2.74^\circ$. Ein Verdrehen des Substrates um $\phi = 30^\circ$ ändert an der grundsätzlichen *out-of-plane* - Orientierung noch nichts, die Schicht bleibt c-Achsen- determiniert, wie von der Keimschicht vorgegeben. Die Halbwertsbreite $FWHM_{Schicht}(\phi = 30^\circ) = 4.53^\circ$ macht deutlich, dass die Textur zwar erhalten bleibt, allerdings im Vergleich zur Keimschicht-Textur wesentlich schlechter wird ($FWHM_{Keim}(\phi = 30^\circ) = 2.46^\circ$). Dies legt folgende Erklärung nahe: Der ankommende Teilchenstrom "sieht" zwar die c-Achsen- orientierten Kristallite, nun allerdings unter einem Winkel von $\phi = 30^\circ$. Einerseits wird es nun zwar noch zur Anlagerung an diese Körnchen und damit auch zu einem weiterhin c-Achsen- dominierten Wachstum kommen, andererseits wird aber unter diesem Winkel der schon erwähnte Sputtereffekt der Partikel in der Plasmafackel diesen Prozess behindern. Es wird sich in der Folge also ein Gleichgewicht einstellen zwischen Forcierung des $Bi(003)$ - Wachstumsmodes und dessen Behinderung durch die Sputterwirkung des hochenergetischen Partikelstromes.

Unter einem Winkel von $\phi = 57^\circ$ ¹⁴ ändert sich die *out-of-plane* - Textur grundlegend, wie Abbildung 4.22 zeigt. Statt der keimschichtinduzierten $Bi(003)$ - Orientierung finden sich jetzt nur erste und zweite Ordnung des $Bi(012)$ - Reflexes im $\omega - 2\theta$ - Scan wieder! Der Grund hierfür könnte wiederum in der Sputterwirkung des Teilchenstromes liegen: wie die RBS-Versuche zeigten, gibt die c-Achse eine Channelingrichtung vor, in welche die hochenergetischen He^+ -Ionen im *aligned*-Mode eindringen können. Blickt man unter einem Winkel $\phi \approx 57^\circ$ auf eine Bi -Schicht, welche eine $Bi(012)$ - *out-of-plane*- Orientierung aufweist, sieht man nun unter Umständen (das heißt wenn die Schicht bzw. das entsprechend orientierte Korn auch lateral zum Substrat so "gedreht" ist, dass man aus einem Blickwinkel von 57° entlang der $Bi(003)$ - Achse schauen kann) genau entlang dieser Channelingrichtung. Existieren nun in der Keimschicht einige wenige solcherart orientierte Kristallite, haben diese jetzt gegenüber den anderen (in der überwältigenden Mehrzahl $Bi(003)$ - orientierten Kristalliten) einen enormen Wachstumsvorteil: während die anderen Körnchen quasi vom Substrat "weggeschossen" werden, wachsen die $Bi(012)$ - orientierten Keime ungestört vom Strom der Bi -Partikel in der Plasmafackel mit großer Wachstumsrate weiter und sichern sich somit ihre Existenz nach und nach auch durch Abschattungseffekte. Die Halbwertsbreite des $Bi(012)$ - Reflexes, $FWHM_{Schicht}(\phi = 57^\circ) = 3.74^\circ$, belegt, dass dieser Wachstumsmode sogar zu einer ziemlich guten Textur (im Sinne einer schmalen Rockingkurvenhalbwertsbreite) führt. Das Einbringen einer dünnen ($d_K = 35\text{nm}$) Keimschicht erzeugt also auch bei der Variation von ϕ erstaunliche Ergebnisse: statt einer ganz schwachen $Bi(012)$ - *out-of-plane*- Textur, deren Rockingkurvenhalbwertsbreite Werte von $FWHM_S > 15^\circ$ zeigt, ergibt sich durch die ($Bi(003)$ - orientierte!) Keimschicht eine gut texturierte, in $Bi(012)$ - Richtung gewachsene Schicht.

Die weitere Erhöhung des Winkels auf $\phi = 75^\circ$ führt allerdings, ähnlich wie im keimschichtfreien Fall, zu einer amorphen Schicht auf der Keimschicht. Hier ist das Substrat allerdings schon so weit "aus dem Weg" der Fackel gedreht (einhergehend mit sehr geringer Depositionsrate), dass dies auch nicht weiter verwundert.

Die im Abschnitt 4.2.2 gefundene (leichte) $Bi(012)$ - Texturierung ohne Keimschicht unter einem Winkel von $\phi = 57^\circ$ erklärt sich nun wahrscheinlich ähnlich: einige wenige sich

¹³Es wurde bei $T_S = 30^\circ\text{C}$ abgeschieden, um die Textur der laserdeponierten Schichten mit und ohne Keimschicht besser miteinander vergleichen zu können, da bekannt war, dass auch ohne Keimschicht bei $T_S = 30^\circ\text{C}$ eine c-Achsen- orientierte Schicht entsteht.

¹⁴Der Winkel zwischen $Bi(003)$ - und $Bi(012)$ Ebene beträgt $\alpha = 56.4^\circ$, mit dem Manipulator der PLD - Anlage lässt sich aber nur eine Winkelgenauigkeit von $\Delta\phi \approx 1^\circ$ erzielen.

bildende Keime haben - vom Teilchenstrom aus gesehen - die $Bi(003)$ - Orientierung, wachsen also $Bi(012)$ - *out-of-plane*- texturiert mit Wachstumsvorteil gegenüber anderen Keimen, welche vom Substrat gesputtert werden.

Abhängigkeit der Textur von weiteren Parametern

Kurz sei hier erwähnt, dass auch der Einfluss des amorphen Substratmaterials, der Puls wiederholrate f des Lasers und der "Qualität" der Keimschicht (im Sinne von unterschiedlichen Rockingkurvenhalbwidths des $Bi(003)$ - Peaks bei gleicher Keimschichtdicke) auf die Textur der laserdeponierten Schicht untersucht wurde. Hier konnte jedoch kein erkennbarer Einfluss nachgewiesen werden, wovon man sich in den Abbildungen 4.23 und 4.24 überzeugen kann. Die wesentlichen Effekte bleiben erhalten: Bei Konstanthalten der Parameter d_K , d_S , T_S und E_L kommt es wie erwartet zur Verbesserung der durch die Keimschicht vorgegebenen c-Achsen-Orientierung, ohne dass die Variation der angeführten Prozessparameter dies wesentlich beeinflusste.

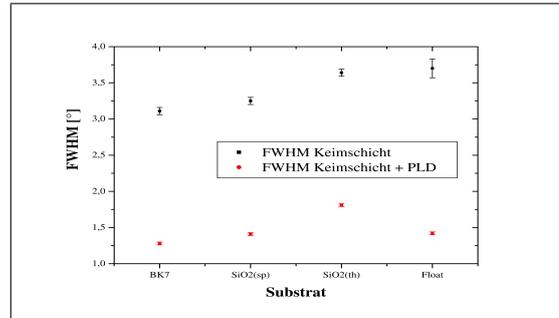


Abbildung 4.23: Abhängigkeit der Rockingkurvenhalbwidths des $Bi(003)$ - Reflexes vom Substratmaterial ($SiO_2(sp)$ bedeutet gesputterte SiO_2 - Schicht auf $Si(100)$, und $SiO_2(th)$ die thermisch oxidierte SiO_2 - Schicht auf $Si(100)$).

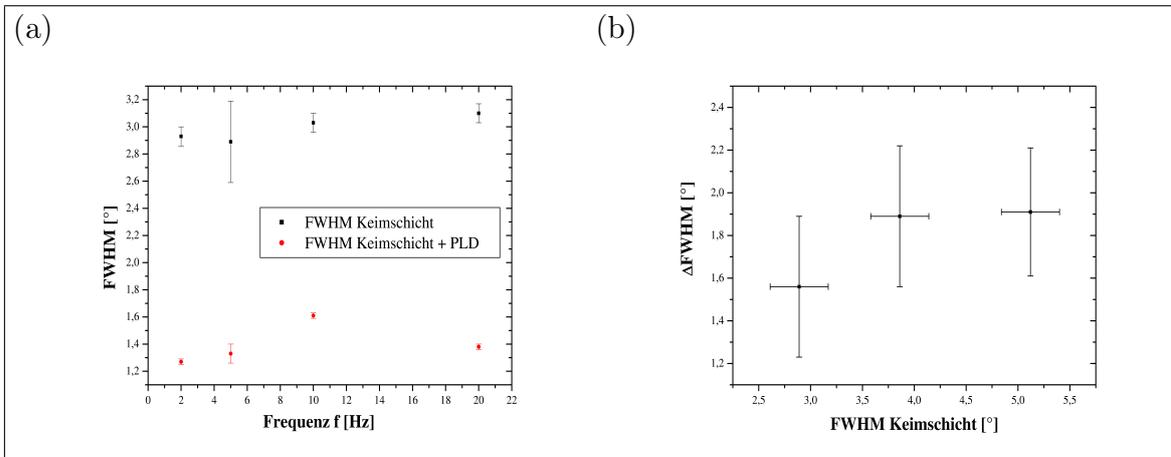


Abbildung 4.24: (a) Halbwertsbreiten der Rockingkurven des $Bi(003)$ - Peaks in Abhängigkeit von der Laserpulswiederholrate f , (b) Halbwertsbreiten der Rockingkurven des $Bi(003)$ - Peaks in Abhängigkeit von der Halbwertsbreite der Keimschicht (bei gleicher Keimschichtdicke)

"intrinsische" Keimschichten

Bei der keimschichtfreien Laserdeposition dünner Bi - Schichten tritt, wie im Abschnitt 4.2.2 gezeigt, bei kalter Abscheidung (wobei "kalt" hier $T_S \leq 60^\circ C$ bedeutet) ein c-Achsen-orientiertes Wachstum der Schicht auf, wenn auch mit schlechterer Textur als bei Herstellung durch thermisches Verdampfen. Diese Schichten benetzen das Glassubstrat vollständig. Weiterhin wurde gezeigt, dass die Abscheidung bei höheren Temperaturen direkt auf das Glassubstrat zur Ausbildung polykristalliner Schichten führt, deren Oberflä-

chenmorphologie typischerweise durch makroskopische, voneinander isolierte Inseln unterschiedlicher kristallographischer Orientierung geprägt ist. Die Abscheidung auf gedampfte Keimschichten indessen führt zur Verbesserung des c -Achsen- Wachstums, und diese Verbesserung ist wiederum bei hohen Temperaturen von $T_S \approx 135^\circ\text{C}$ am stärksten. Diese experimentellen Ergebnisse führen zu der Frage, ob es möglich ist, eine gute c -Achsen-Textur auch ohne den Umweg über gedampfte Keimschichten zu erreichen, indem *in situ* bei höheren Temperaturen auf zuvor kalt abgeschiedene Keimschichten mittels PLD abgeschieden wird. Diese intrinsischen Keimschichten sind ja c -Achsen- orientiert, wenn auch die Orientierungsverteilung der in $Bi(003)$ - Richtung gewachsenen Kristallite hier mit typischen Werten von $FWHM_{Keim}^{PLD} \approx (4..9)^\circ$ im Vergleich zu den Keimschichthalbwidthen der gedampften Schichten von $FWHM_{Keim}^{Dampf} \approx (2.7 \pm 0.5)^\circ$ wesentlich schlechter ist.

Um zu demonstrieren, dass die Änderung der Substrattemperatur *während* des PLD-Prozesses die Textur der wachsenden Schicht stark beeinflusst, wurde nun folgende Versuche bei einer Laserenergie von $E_L = 90\text{mJ}$ durchgeführt: zunächst wurde 25 Minuten lang *ohne* Keimschicht bei $T_S = 30^\circ\text{C}$ abgeschieden, dann auf ein anderes Substrat 25 Minuten lang bei $T_S = 135^\circ\text{C}$. Anschließend wurden zwei intrinsische Keimschichten hergestellt, indem je 3 Minuten lang einmal bei $T_S = 30^\circ\text{C}$ und ein andermal bei $T_S = 60^\circ\text{C}$ abgeschieden wurde. Bei diesen Schichten wurde dann nach 3 Minuten der Prozess unterbrochen und anschließend, ohne das Vakuum zu brechen, das Substrat (mit "frischer" Keimschicht) auf $T_S = 135^\circ\text{C}$ geheizt und die Deposition für weitere 22min fortgesetzt, so dass alle Schichten der gleichen Prozessdauer von 25 Minuten unterlagen. Das Ergebnis dieses Versuches zeigt Abbildung 4.25, welche zum Vergleich auch die Resultate einer bei $T_S = 30^\circ\text{C}$ auf eine gedampfte Keimschicht hergestellten Schicht heranzieht.

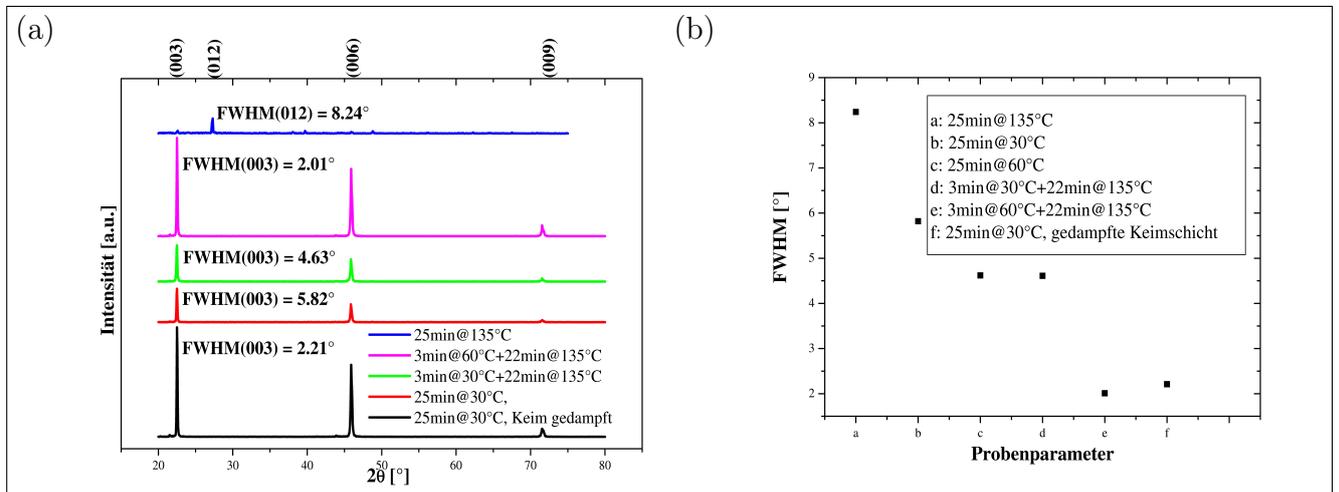


Abbildung 4.25: (a) $\omega - 2\theta$ Scans von Bi -Schichten, welche mit und ohne (intrinsische) Keimschichten abgeschieden wurden. (b) Rockingkurvenhalbwidthen des $Bi(003)$ - Reflexes (bzw. $Bi(012)$ - Reflexes für Parametersatz a) bei verschiedenen Abscheidparametern.

Die Abbildung zeigt, dass es, auch ohne den "Umweg" über gedampfte Keimschichten zu gehen, gelingt, mittels PLD relativ gut *out-of-plane* - c -Achsen- orientierte Bi -Schichten zu erzeugen, bei welchen Rockingkurvenhalbwidthen des $Bi(003)$ - Reflexes mit Werten von $FWHM_{Schicht} \approx 2^\circ$ erreicht werden können¹⁵.

¹⁵Allerdings ist es ohne gedampfte Keimschicht nicht möglich, "Endwerte" $FWHM_{Bi(003)} < 1^\circ$ zu er-

Weiterhin macht der Versuch schön deutlich, welch großen Einfluss es auf die Entwicklung der Schicht hat, ob auf ein amorphes Substrat abgeschieden wird oder ob eine epitaktische Beziehung zwischen wachsender Schicht und Substrat (beziehungsweise Keimschicht) besteht. Außerdem stellt dieser Versuch die große Spannweite dar, innerhalb welcher die Textur der Schicht durch Veränderung weniger Prozessparameter steuerbar ist.

Bestimmung des integralen Reflexionsvermögens

Das integrale Reflexionsvermögen für kristalline Festkörper ist neben den Fokussierungseigenschaften ein entscheidender Parameter für die Effizienz einer Röntgenoptik¹⁶. Als dickenabhängige Funktion $R(d)$ wird es entweder nach der *kinematischen* oder der *dynamischen* Röntgenbeugungstheorie berechnet, je nachdem, ob man den Fall eines perfekten Einkristalles betrachtet (dynamische Theorie) oder aber den des sogenannten *Mosaikkristalls*, welcher den *ideal imperfekten* Kristall darstellt (kinematische Theorie). Diesen kann man sich vorstellen als Konglomerat von - jeweils für sich einkristallinen - Blöckchen, welche untereinander mehr oder weniger stark verkippt sind, wie in Abbildung 4.26 dargestellt. Für die in dieser Arbeit verwendeten *Bi*-Schichten ist der Vergleich mit dem Mosaikkristall sinnvoller. Die entsprechende Gleichung für das integrale Reflexionsvermögen des Mosaikkristalles R_{mos} , Formel (2.8), wurde in Abschnitt 2.4.1 eingeführt. Außer von der Schichtdicke ist R_{mos} unter anderem abhängig vom linearen Absorptionskoeffizienten μ und damit implizit auch von der Dichte ρ des betrachteten Materiales, da nicht μ , sondern der Massenabsorptionskoeffizient $\frac{\mu}{\rho}$ eine stoffspezifische Konstante (für die jeweilig verwendete Strahlung) darstellt. Die hier betrachteten Schichten haben natürlich nicht die (tabellierte) Festkörperdichte von *Bi*, und daher weicht auch ihr Absorptionskoeffizient mit Sicherheit vom Tabellenwert ab. Man sollte daher, um einen sinnvollen Vergleich zu den theoretischen R_{mos} -Werten angeben zu können, diese mit der "richtigen" Dichte skalieren. Wie linearer Absorptionskoeffizient und damit die Schichtdicke experimentell bestimmt wurden, ist im Anhang A.4 beschrieben. Hier sei nur das Resultat angegeben:

$$\left(\frac{\rho_{exp}}{\rho_{bulk}} \right)_{Bi} = 0.8,$$

mit ρ_{exp} als experimentell bestimmter Dichte und ρ_{bulk} als Tabellenwert gemäß [6]. Dieser Wert scheint durchaus realistisch zu sein, allerdings nur für unter folgenden Parametern abgeschiedene Schichten: $d_K = 35nm$, $E_L = 90mJ$, $T_S = 135^\circ C$. "Untereinander" zeigen die Schichten sonst zum Teil extreme Dichteunterschiede: die 25-minütige Abscheidung von *Bi* mittels PLD bei $T_S = 135^\circ C$ und $E_L = 90mJ$ führt, je nachdem ob man auf eine $d_S = 25nm$ dicke Keimschicht oder direkt auf Glas abscheidet, zu Gesamtschichtdicken von $d \approx 100nm$

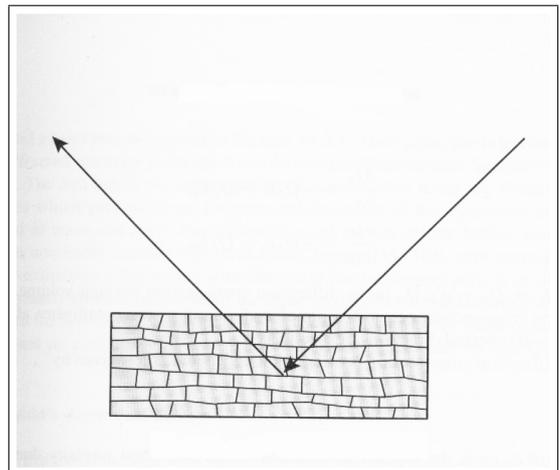


Abbildung 4.26: Schematische Darstellung eines Mosaikkristalles (siehe [4]). Der Pfeil symbolisiert einfallende Röntgenstrahlung, welche gemäß des Bragg'schen Gesetzes an der Netzebenenschar des mittleren Blocks reflektiert wird.

reichen, da hierfür die intrinsischen Keimschichten - im Vergleich zu jenen, welche durch thermisches Verdampfen abgeschieden wurden - ungenügend texturiert sind.

¹⁶Hier gilt natürlich: je höher das Reflexionsvermögen, desto effizienter die Optik.

beziehungsweise $d \approx 500\text{nm}$ (*DekTak* - Messung), also zu einem (ungefähren) Dichteunterschied vom Faktor 3!¹⁷

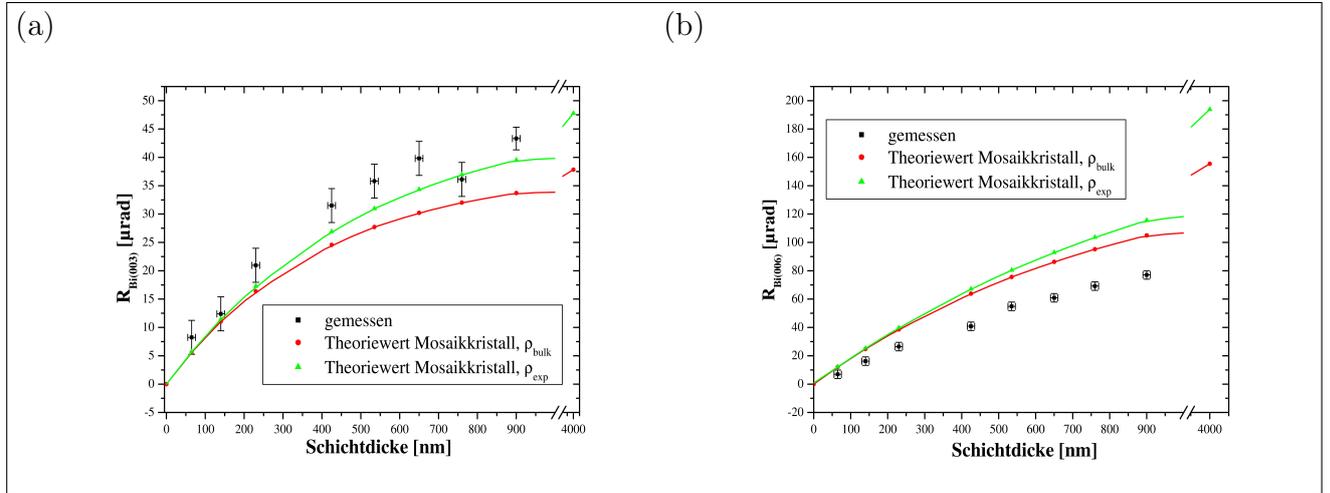


Abbildung 4.27: $Cu_{K\alpha}$ - Strahlung: integrales Reflexionsvermögen als Funktion der Schichtdicke, theoretische Werte für den Mosaikkristall und gemessene Werte für Bi -Schichten unterschiedlicher Dicke, (a) $Bi(003)$ - Reflex, (b) $Bi(006)$ - Reflex. ρ_{bulk} bezeichnet die Festkörperdichte, ρ_{exp} den experimentell ermittelten Wert. Die Sättigungswerte für dicke Schichten sind mit eingetragen ($d = 4000\text{nm}$).

Die Abbildungen 4.27 und 4.28 zeigen die theoretischen $R_{mos}(d)$ -Abhängigkeiten, jeweils für ρ_{exp} und ρ_{bulk} , im Vergleich zu den tatsächlich gemessenen Werten (zum Messprinzip siehe Abschnitt 3.5.2). Bei den verwendeten Schichten handelt es sich um auf $d_K = 35\text{nm}$ dicke Keimschichten mittels PLD bei $T_S = 135^\circ\text{C}$ und $E_L = 90\text{mJ}$ abgeschiedene, c-Achsen-orientierte Bi -Schichten. Die Schichtdicke wurde mittels RBS bestimmt und versteht sich als Gesamtschichtdicke: $d = d_K + d_S$.

Wie man den Abbildungen entnehmen kann, entspricht der prinzipielle Kurvenverlauf der experimentellen R -Werte dem theoretischen: Beginnend bei geringen Schichtdicken, folgt einem schnellen Anstieg ein Auslaufen in einen Sättigungsast. Dennoch zeigen die experimentellen Ergebnisse für die $Bi(003)$ - Reflexe Differenzen im Vergleich zu den Kurvenverläufen des idealen Mosaikkristalles. Man erkennt zunächst einmal, dass für die $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung das Reflexionsvermögen der $Bi(003)$ - Reflexe *besser* ist das theoretisch berechnete, auch dann, wenn man durch Korrektur der Dichte die theoretische Kurve zu höheren Werten hin verschiebt. Das Reflexionsvermögen der $Bi(006)$ - Reflexe indes ist wesentlich *schlechter*, als es die Theorie vermuten lässt, was unter Berücksichtigung der experimentell ermittelten Schichtdichte umso schwerer wiegt.

Für $Ti_{K\alpha}$ -Strahlung indes liegen die R -Werte für den $Bi(003)$ - Reflex (im Rahmen des Messfehlers) perfekt auf der theoretisch zu erwartenden Kurve für den Mosaikkristall unter Annahme der Festkörperdichte für Bi , nimmt man auch hier eine Dichte $\rho_{exp} = 0.8\rho_{bulk}$ an, liegt die experimentell bestimmte Kurve geringfügig unter der theoretischen. Auch hier zeigt sich wieder, dass in der höheren Ordnung ($Bi(006)$ - Reflex) das integrale Reflexionsvermögen im Vergleich zum theoretischen Wert für den Mosaikkristall R_{mos} schlechter

¹⁷Beide Substrate wurden gleichzeitig nebeneinander eingebaut und beschichtet, so dass davon auszugehen ist, dass sich auf beiden die gleiche Masse Bi befindet. Da bei der keimschichtfreien PLD nicht die gesamte Substratfläche bedeckt wird (Inselbildung!), kann man den Dichteunterschied mit Faktor 3 abschätzen.

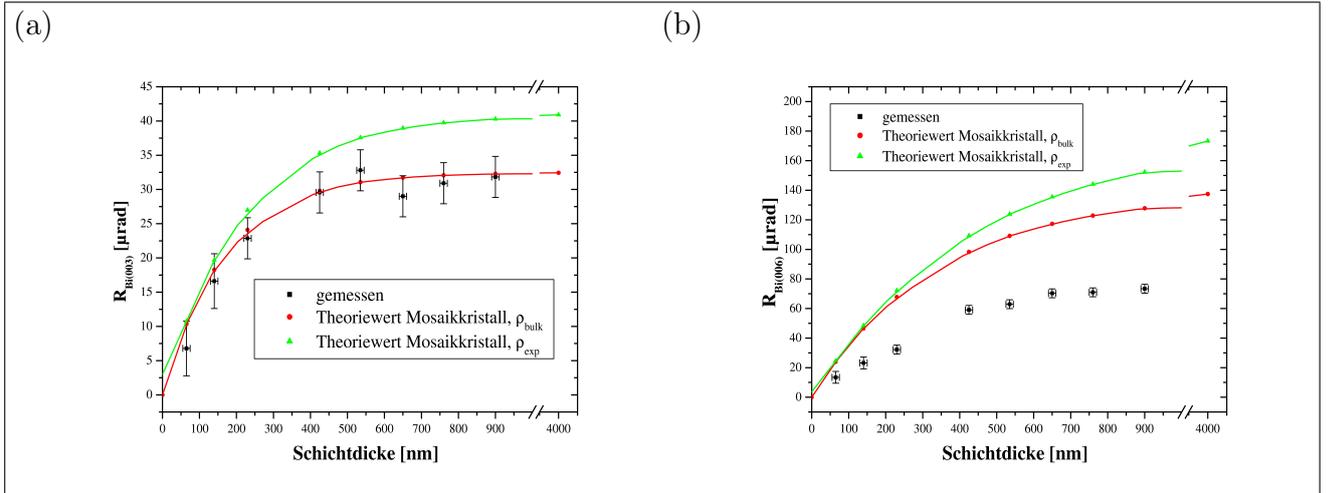


Abbildung 4.28: $Ti_{K\alpha}$ - Strahlung: integrales Reflektionsvermögen als Funktion der Schichtdicke, theoretische Werte für den Mosaikkristall und gemessene Werte für Bi -Schichten unterschiedlicher Dicke, (a) $Bi(003)$ - Reflex, (b) $Bi(006)$ - Reflex. ρ_{bulk} bezeichnet die Festkörperdichte, ρ_{exp} den experimentell ermittelten Wert. Die Sättigungswerte für dicke Schichten sind mit eingetragen ($d = 4000nm$).

ist.

Die Ursachen für dieses Verhalten konnten nicht vollständig geklärt werden. Selbst wenn die Strukturamplituden F geringfügig falsch angesetzt sein sollten, würde das zwar die theoretischen Kurven unter Umständen stark verschieben (F geht quadratisch in Formel (2.8) ein), dies wäre aber unabhängig von der Ordnung des Reflexes der Fall, so dass dadurch nicht erklärt werden kann, wieso sowohl bei Cu - als auch bei Ti -Strahlung die experimentellen Werte für den $Bi(006)$ - Reflex systematisch zu geringeren Werten hin verschoben sind. Hierfür können wohl nur ordnungssensible Effekte verantwortlich sein. Zu nennen wären hier unter anderem der *Temperaturfaktor* (*Debye-Waller-Faktor*), welcher die Intensitätsveringerung der durch Röntgenbeugung entstandenen Reflexe bei hohen Temperaturen durch Gitterschwingungen beschreibt. Dieser ist ebenso abhängig von der Beugungsordnung wie der *statische Debye-Waller-Faktor*, welcher die diffuse Streuung der Röntgenstrahlung an Störstellen im Kristallgitter berücksichtigt. Diese beiden Effekte könnten einen Beitrag zur Erklärung der - im Vergleich zur Theorie - geringen R -Werte der $Bi(006)$ - Reflexe liefern. Weiterführende Untersuchungen hierzu sind sicherlich interessant, wurden aber im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Das integrale Reflexionsvermögen der $Bi(006)$ - Reflexe weicht zwar (verglichen mit den Ergebnissen des $Bi(003)$ - Reflexes) stark von den theoretischen R_{mos} -Werten ab, ist aber in der Sättigung dennoch fast doppelt so hoch wie jenes des $Bi(003)$ - Reflexes. Im Hinblick auf eine hohe Effizienz der Röntgenoptik sollte also dieser Reflex für die Fokussierungstests an gekrümmten Schichten verwendet werden.

Zusammenfassung

Die vielfältigen Phänomene beim Schichtwachstum durch PLD auf (gedampften) Keimschichten sollen nun noch einmal stichpunktartig zusammengefasst werden. Folgende Effekte treten auf:

- Die Abscheidung auf gedampfte c-Achsen- orientierte Keimschichten führt generell zu einem c-Achsen- orientiertem Wachstum der laserdeponierten Schicht,

- dabei wird die Textur im Allgemeinen verbessert, was sich in schmaleren Rockingkurven des $Bi(003)$ - Reflexes äußert.
- Eine möglichst hohe Laserenergie(dichte) am Target sorgt für eine starke Texturverbesserung,
- allerdings altert das Target dadurch schneller, so dass als höchstmögliche Energie $E_L = 90mJ$, entsprechend einer Energiedichte von $2.25J/cm^2$, gewählt wurde.
- Als weitere "ideale" Parameter für eine gute c-Achsen- Texturierung wurden gefunden: $d_K = 35nm$, $T_S = 135^\circ C$, $d_S \geq 700nm$.
- Wechselt man von der on-axis- zur off-axis- Beschichtung, kommt es zum Wechsel des *out-of-plane* - Wachstumsmoden von $Bi(003)$ hin zu $Bi(012)$ bei entsprechender Wahl von ϕ .
- Die Art des (amorphen) Substratmaterials und die Pulswiederholrate f des Lasers scheinen keinen erkennbaren Einfluss auf die Textur zu haben.
- Die kurzzeitige Abscheidung auf das kalte Glassubstrat ergibt eine dünne, c-Achsenorientierte Schicht, welche als intrinsische Keimschicht verwendet werden kann, so dass eine Temperaturerhöhung und anschließende Abscheidung auf diese genau wie unter Verwendung von gedampften Keimschichten zur Texturverbesserung führt,
- allerdings lassen sich Halbwertsbreiten von $FWHM_{Bi(003)} < 1^\circ$ letztlich nur auf gedampften Keimschichten erzielen, da die Textur der laserdeponierten Keimschichten ungenügend ist.
- Die Dichte der Schichten wurde experimentell zu $\rho_{exp} = 0.8\rho_{bulk}$ bestimmt, und
- das integrale Reflexionsvermögen des $Bi(003)$ - Reflexes stimmt (auch unter Berücksichtigung der experimentell bestimmten geringeren Schichtdichte) sehr gut mit den theoretisch zu erwartenden R_{mos} -Werten überein und liegt zum Teil sogar darüber!
- Das integrale Reflexionsvermögen für den $Bi(006)$ - Reflex ist zwar wesentlich geringer als die theoretisch dafür zu erwartenden R_{mos} -Werte, dennoch ist es fast doppelt so groß wie für den $Bi(003)$ - Reflex, so dass im Sinne einer hohen Effizienz der Röntgenoptik mit dem $Bi(006)$ - Reflex gearbeitet werden sollte.

Obwohl sich auf gedampften Bi - Keimschichten Filme mit sehr guter c-Achsen- Orientierung erzeugen lassen ($FWHM_{Bi(003)} < 1^\circ$), ist es auch hier nicht möglich, mittels eines ϕ - Scans eine *in-plane* - Orientierung nachzuweisen. Die Schichten bleiben ausschließlich *out-of-plane* - orientiert.

Anmerkung: Im Anhang A.5 wird eine kurze Vorstellung der Ergebnisse von XPS- und AFM- Messungen an einer $d = 900nm$ dicken Probe erfolgen. Deren Resultate sind im Wesentlichen, dass die Oberflächen der Bi -Schichten mit einer kohlenstoffhaltigen Adsorbatschicht und einer Oxidschicht (Bi_2O_3) der Dicke $d \approx 6nm$ belegt sind.

5 Ergebnisse und Diskussion 2: gebogene Glassubstrate

Zur Messung der fokussierenden Wirkung wurden drei *Bi*-Schichten auf zylindrischen Substraten mit Krümmungsradius $R_S = (28.2 \pm 0.3)mm$ hergestellt. Der Durchmesser der Substrate betrug $1.4cm$. Die Probe *BiZ1* wurde ausschließlich durch thermisches Verdampfen hergestellt, ihre Schichtdicke betrug $d_{BiZ1} \approx 1600nm$, die Proben *BiZ2* und *BiZ3* wurden durch Laserdeposition auf gedampfte Keimschichten gewonnen, die Dicken betragen $d_{BiZ2} \approx 600nm$ und $d_{BiZ3} \approx 1600nm$. Die verwendeten Prozessparameter entsprachen jenen, mit welchen die ebenen Schichten geringster $FWHM_{Bi(003)}$ - Werte hergestellt wurden.

5.1 Messung der horizontalen Fokussierung

Zur Messung der horizontalen Fokussierung wurde der *Johanns*sche Aufbau verwendet, siehe Abschnitt 2.4.2 und Abbildung 2.9. Die fokussierende Wirkung wurde gemessen, indem ein Spalt als Objekt - von einer *Ti*-Röntgenröhre beleuchtet - auf einen sich im Fokus befindlichen Röntgenfilm abgebildet wurde. Der Film wurde - wie in Abbildung 2.9 dargestellt - in mm-Schritten um den (erwarteten) Fokuspunkt verschoben. Die Ausleuchtung der Probe betrug ca. $3 \times 5mm^2$. Das (durch Photometrie gewonnene) Ergebnis, beispielhaft für die Schicht *BiZ1* und einen Spalt der Breite $100\mu m$, ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

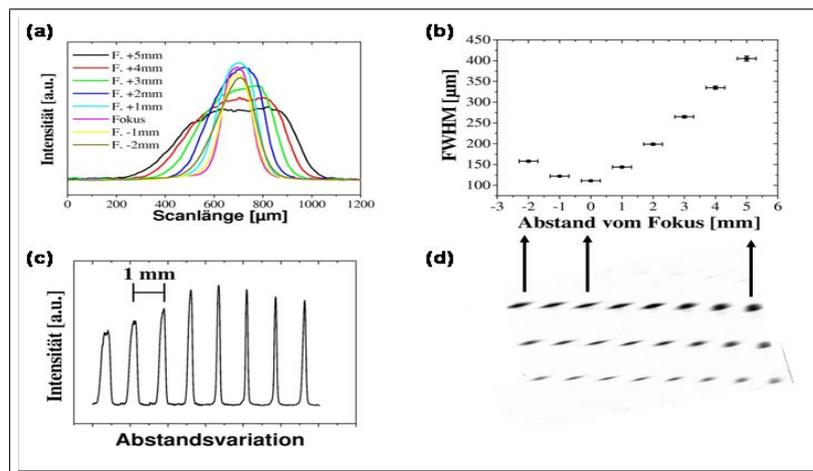


Abbildung 5.1: Ergebnisse des Fokussierungstests für eine gedampfte, $1600nm$ dicke *Bi* - Schicht auf zylindrisch gebogenem Glassubstrat. (a): Intensitätskurven für verschiedene Abstände zum Fokus, übereinander. (b): Halbwertsbreiten der Intensitätskurven als Funktion des Filmabstandes zum Fokus. Fokuswert: $112\mu m$. (c): Intensitätskurven aus (a), allerdings nebeneinander dargestellt. (d): Zugehörige Belichtungsreihen. Die obere Reihe entspricht einem $100\mu m$ - Spalt, die mittlere einem $50\mu m$ - Spalt, und die untere einem $10\mu m$ - Spalt.

Wie man deutlich erkennt, tritt eine fokussierende Wirkung durch die zylindrische Schicht tatsächlich auf. Ein Spalt der Breite $100\mu\text{m}$ wird durch die gebogene *Bi*-Schicht auf eine Abbildung der Fokusgröße von $112\mu\text{m}$ fokussiert! Die Schichten wachsen also auch auf den gebogenen Substraten mit *c*-Achsen- Vorzugsorientierung auf, und die reflektierenden Netzebenen passen sich (weitgehend) der Substratkrümmung an. Allerdings offenbaren Rockingkurvenmessungen am *Bi*(003) - Reflex, dass die Orientierungsverteilung der Kristallite hier wesentlich schlechter ist als auf ebenen Substraten: die Werte für die Halbwertsbreiten der drei hergestellten Schichten lagen zwischen $3.9^\circ < FWHM_{Bi(003)} < 4.7^\circ$ (auch hier zeigte sich übrigens wieder, dass die dickeren Schichten bessere $FWHM_{Bi(003)}$ - Werte zeigen)¹.

Vergleicht man - beispielsweise für den Spalt der Breite $100\mu\text{m}$ - die Fokussierbarkeit (im Sinne der Halbwertsbreite der Intensitätskurve des Bildes, welches im Fokus aufgenommen wurde), sieht man, dass Schichtdicke und Abscheidart einen Einfluss auf die Güte der Schicht haben. Wie Abbildung 5.2 zeigt, erreicht man die geringste Halbwertsbreite, also beste Fokussierung, durch die dicke, gedampfte Schicht. Die beiden Schichten, welche durch Abscheidung einer gedampften Keimschicht und anschließenden PLD-Prozess hergestellt wurden, zeigen beide deutlich schlechtere Werte. Erstaunlicherweise gibt es keinen nennenswerten Unterschied zwischen der 600nm dicken gelaserten Schicht und der 1600nm dicken gelaserten Schicht, obwohl deren im Bragg-Brentano-Diffraktometer gemessene Halbwertsbreiten ($FWHM_{Bi(003),PLD}^{600\text{nm}} \approx 4.8^\circ > FWHM_{Bi(003),PLD}^{1600\text{nm}} \approx 3.9^\circ$) deutlich differieren. Diese Ergebnisse legen es nahe, auf den PLD-Prozess zu verzichten und "nur" gedampfte, dicke Schichten im Sinne einer bestmöglichen Fokussierung herzustellen. Die Begründung hierfür kann darin liegen, dass bei der PLD der Teilchenstrom wesentlich gerichtet auf das vergleichsweise große, gekrümmte Substrat (Durchmesser $\approx 1.4\text{cm}$) auftrifft, was zu einer "Bevorzugung" bestimmter Regionen auf dem Substrat und damit zu einem weniger gerichteten Wachstum über die gesamte Substratfläche führt. Bei der Verdampfung indes ist davon auszugehen, dass die Beschichtung des gekrümmten Glases gleichmäßiger erfolgt. Allerdings wurden auch nur drei Schichten hergestellt, so dass keine Aussage darüber getroffen werden kann, ob diese Ergebnisse so reproduzierbar sind oder ob nicht vielleicht doch die Laserdeposition von dicken *Bi*-Filmen auf gedampfte, dünne Keimschichten das Mittel der Wahl wäre.

Vergleicht man - beispielsweise für den Spalt der Breite $100\mu\text{m}$ - die Fokussierbarkeit (im Sinne der Halbwertsbreite der Intensitätskurve des Bildes, welches im Fokus aufgenommen wurde), sieht man, dass Schichtdicke und Abscheidart einen Einfluss auf die Güte der Schicht haben. Wie Abbildung 5.2 zeigt, erreicht man die geringste Halbwertsbreite, also beste Fokussierung, durch die dicke, gedampfte Schicht. Die beiden Schichten, welche durch Abscheidung einer gedampften Keimschicht und anschließenden PLD-Prozess hergestellt wurden, zeigen beide deutlich schlechtere Werte. Erstaunlicherweise gibt es keinen nennenswerten Unterschied zwischen der 600nm dicken gelaserten Schicht und der 1600nm dicken gelaserten Schicht, obwohl deren im Bragg-Brentano-Diffraktometer gemessene Halbwertsbreiten ($FWHM_{Bi(003),PLD}^{600\text{nm}} \approx 4.8^\circ > FWHM_{Bi(003),PLD}^{1600\text{nm}} \approx 3.9^\circ$) deutlich differieren. Diese Ergebnisse legen es nahe, auf den PLD-Prozess zu verzichten und "nur" gedampfte, dicke Schichten im Sinne einer bestmöglichen Fokussierung herzustellen. Die Begründung hierfür kann darin liegen, dass bei der PLD der Teilchenstrom wesentlich gerichtet auf das vergleichsweise große, gekrümmte Substrat (Durchmesser $\approx 1.4\text{cm}$) auftrifft, was zu einer "Bevorzugung" bestimmter Regionen auf dem Substrat und damit zu einem weniger gerichteten Wachstum über die gesamte Substratfläche führt. Bei der Verdampfung indes ist davon auszugehen, dass die Beschichtung des gekrümmten Glases gleichmäßiger erfolgt. Allerdings wurden auch nur drei Schichten hergestellt, so dass keine Aussage darüber getroffen werden kann, ob diese Ergebnisse so reproduzierbar sind oder ob nicht vielleicht doch die Laserdeposition von dicken *Bi*-Filmen auf gedampfte, dünne Keimschichten das Mittel der Wahl wäre.

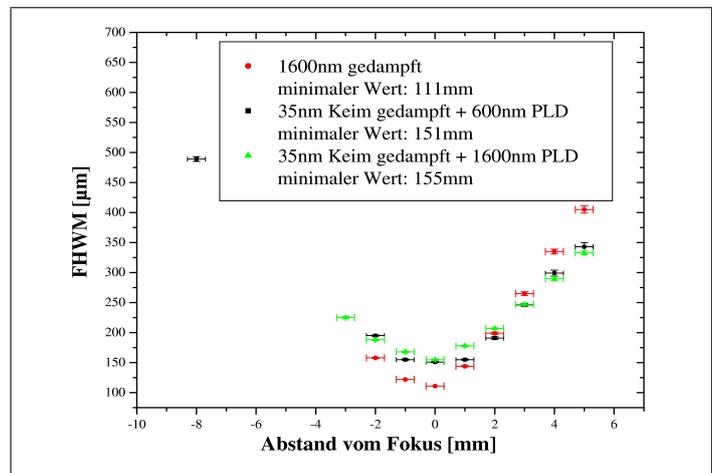


Abbildung 5.2: Abhängigkeit der Halbwertsbreiten der Intensitätskurven vom Abstand des Filmes zum Fokuspunkt, Spaltbreite $100\mu\text{m}$.

Vergleicht man - beispielsweise für den Spalt der Breite $100\mu\text{m}$ - die Fokussierbarkeit (im Sinne der Halbwertsbreite der Intensitätskurve des Bildes, welches im Fokus aufgenommen wurde), sieht man, dass Schichtdicke und Abscheidart einen Einfluss auf die Güte der Schicht haben. Wie Abbildung 5.2 zeigt, erreicht man die geringste Halbwertsbreite, also beste Fokussierung, durch die dicke, gedampfte Schicht. Die beiden Schichten, welche durch Abscheidung einer gedampften Keimschicht und anschließenden PLD-Prozess hergestellt wurden, zeigen beide deutlich schlechtere Werte. Erstaunlicherweise gibt es keinen nennenswerten Unterschied zwischen der 600nm dicken gelaserten Schicht und der 1600nm dicken gelaserten Schicht, obwohl deren im Bragg-Brentano-Diffraktometer gemessene Halbwertsbreiten ($FWHM_{Bi(003),PLD}^{600\text{nm}} \approx 4.8^\circ > FWHM_{Bi(003),PLD}^{1600\text{nm}} \approx 3.9^\circ$) deutlich differieren. Diese Ergebnisse legen es nahe, auf den PLD-Prozess zu verzichten und "nur" gedampfte, dicke Schichten im Sinne einer bestmöglichen Fokussierung herzustellen. Die Begründung hierfür kann darin liegen, dass bei der PLD der Teilchenstrom wesentlich gerichtet auf das vergleichsweise große, gekrümmte Substrat (Durchmesser $\approx 1.4\text{cm}$) auftrifft, was zu einer "Bevorzugung" bestimmter Regionen auf dem Substrat und damit zu einem weniger gerichteten Wachstum über die gesamte Substratfläche führt. Bei der Verdampfung indes ist davon auszugehen, dass die Beschichtung des gekrümmten Glases gleichmäßiger erfolgt. Allerdings wurden auch nur drei Schichten hergestellt, so dass keine Aussage darüber getroffen werden kann, ob diese Ergebnisse so reproduzierbar sind oder ob nicht vielleicht doch die Laserdeposition von dicken *Bi*-Filmen auf gedampfte, dünne Keimschichten das Mittel der Wahl wäre.

¹Im Bragg-Brentano-Aufbau wurden die gekrümmten Proben horizontal justiert, um den geometrischen Einfluss der Substratkrümmung auf die Rockingkurvenbreite zu umgehen. Allerdings waren auch bei vertikaler Justage die Rockingkurven jeweils nur ca. 0.1° breiter als bei horizontaler Messung.

5.2 Messung der vertikalen Fokussierung

Zur Messung der vertikalen Fokussierung wurde die Methode nach *von Hámos* verwendet, der erwartete Fokus lag nun bei $\frac{R_s}{\sin(\theta)} = 40.6\text{mm}$ (auch der abzubildende Spalt der Breite $300\mu\text{m}$ wurde in dieser Entfernung von der Schicht platziert). Zur Durchführung der Abbildungstests kam hier eine CCD-Kamera zum Einsatz. Wiederum wurde eine *Ti*-Röntgenröhre verwendet, die Ausleuchtung der Probe betrug hier ca. $5 \times 5\text{mm}^2$. Ein genauer Fokustest wurde nur mit der Probe *BiZ3* durchgeführt, da die Verwendung der CCD aufwendig ist (Kühlung, Vakuumerzeugung) und zudem das Gerät und auch der Messplatz stark frequentiert waren.

Abbildung 5.3 zeigt, dass auch vertikal zur Beugungsebene eine fokussierende Wirkung durch die Schicht gegeben ist. Allerdings findet sich der Fokus nicht, wie erwartet, in einer Entfernung von ca. 40.6mm von der Schicht, er liegt vielmehr 137mm davon entfernt!

Abgesehen davon, dass der Fokus sehr weit von der Stelle, an welcher er liegen sollte, entfernt liegt, sind die erreichbaren Halbwertsbreiten der abgebildeten Spaltbilder, verglichen mit den erreichbaren Werten bei der horizontalen Fokussierung, deutlich schlechter, wie Abbildung 5.4 verdeutlicht: die "schmalste" Abbildung eines Spaltes der Breite $300\mu\text{m}$ beträgt in der *von Hámos*-schen Anordnung der vertikalen Fokussierung gut $700\mu\text{m}$, die Fokussierung ist also vergleichsweise schlecht und die Schicht weit davon entfernt, eine Punkt-zu-Punkt-Abbildung zu realisieren. Dieser Effekt ist zum Teil geometrisch erklärbar: bei der horizontalen Fokussierung ist die Orientierungsverteilung der Kristallite (also letztlich die Halbwertsbreite der entsprechenden Rockingkurve) nicht wichtig. In der horizontalen Ebene, in welcher gebeugt wird, ist der Winkel zwischen einfallendem und gebeugtem Röntgenstrahl ($180^\circ - 2\theta$) fest, der

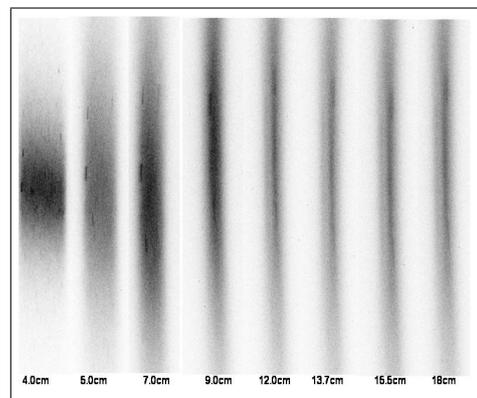


Abbildung 5.3: CCD-Bilder des Spaltes in Abhängigkeit von der Entfernung des Detektors zur *Bi*-Schicht. Der Fokus liegt bei 13.7cm , die Halbwertsbreite dieses Spaltbildes beträgt $660\mu\text{m}$.

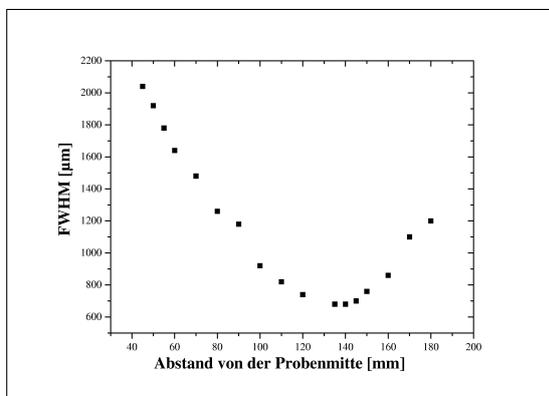


Abbildung 5.4: Halbwertsbreiten *FWHM* der Abbildungen des $300\mu\text{m}$ -Spaltes in Abhängigkeit von der Entfernung des Bildes zur Schicht.

einfallende Strahl wird nur von solchen Kristalliten reflektiert, für welche die Braggbedingung eingehalten wird. Bei der vertikalen Fokussierung jedoch führen Kristallite, welche horizontal zum einfallendem Strahl die Braggbedingung erfüllen, aber vertikal dazu nicht, trotzdem zur Reflexion, so dass das entstehende Bild entsprechend dieser Verkippung breiter wird.

Eine Begründung dafür, wieso der Fokus so weit vom erwarteten Ort entfernt lag, konnte letztlich nicht gefunden werden. Eine denkbare Erklärung wäre zwar zum Beispiel, dass der effektive Krümmungsradius der Schicht ein anderer ist als der des Substrates, da es ja durchaus sein kann, dass die reflektierenden Netzebenen der *Bi*-Schicht sich der Krümmung des Substrates eben nicht so perfekt anpassen, dass sie immer

tangential zur Oberfläche im jeweiligen Punkt liegen. Nach Gleichung 5.1 (siehe [13]) gilt für die Bildentfernung $l_b^{(v)}$ bei vertikaler Fokussierung

$$l_b^{(v)} = \frac{\frac{R}{2\sin(\theta)}}{1 - \frac{R}{2l_a\sin(\theta)}} \quad (5.1)$$

wenn R den Krümmungsradius, θ den Braggwinkel und l_a die Objektentfernung beschreibt. Unter Annahme eines anderen Krümmungsradius' wäre somit natürlich auch die Entfernung Spalt-Probe falsch gewählt, was die gesamte Abbildungsgeometrie ändern würde. Diese Annahme kann so allerdings nicht richtig sein, denn dann hätte auch bei der horizontalen Fokussierung nach *Johann* die gesamte Abbildungsgeometrie aufgrund des "falschen" Krümmungsradius' falsch sein müssen. Dort ließ sich aber ein Fokus an der erwarteten Stelle finden. Auffällig ist weiterhin, das bei der horizontalen Fokussierung eine Verschiebung des Filmes um $1mm$ deutliche Unterschiede hervorruft. Bei der vertikalen Fokussierung jedoch ändert sich der experimentell bestimmte, "schmalste" Fokus kaum, wenn man die CCD um $\pm 1cm$ (!) verrückt. Die Ursache dieser Effekte konnten nicht geklärt werden, weitere Untersuchungen hierzu wären interessant (insbesondere das Verhalten der anderen beiden Proben), wurden jedoch aus den oben genannten Gründen nicht durchgeführt.

Zusammenfassend lässt sich stichpunktartig festhalten:

- auch auf (zylindrisch) gekrümmten amorphen Substraten behält *Bi* die *c*-Achsen-*out-of-plane* - Textur bei,
- hierbei scheint einfaches Bedampfen das Mittel der Wahl zu sein, um gut texturierte Schichten zu erhalten, aufgrund von nur drei hergestellten Schichten muss dies jedoch nicht unbedingt der Fall sein, weitere Untersuchungen hierzu wären nötig.
- Die horizontale Fokussierung im Verfahren nach *Johann* wurde erfolgreich durchgeführt,
- auch die vertikale Fokussierung mittels des *von Hámosschen* Verfahrens funktioniert prinzipiell.

6 Fazit

In der vorliegenden Arbeit wurde ausführlich diskutiert, wie die Struktur der wachsenden *Bi*-Schicht auf *ebenen* amorphen Substraten, sowohl bei der thermischen Evaporation als auch beim PLD-Prozess, von den Prozessparametern abhängt. Des Weiteren wurde der Einfluss von gedampften (und *in situ* mittels PLD abgeschiedenen) Keimschichten auf die Textur von laserdeponierten *Bi*-Schichten untersucht. Durch Kombination der jeweils "besten" Parameter konnten Schichten abgeschieden werden, welche eine sehr gute *out-of-plane* Struktur (c-Achsen- Wachstum) mit Rockingkurvenhalbwidthsbreiten des *Bi*(003) - Reflexes von $FWHM_{Bi(003)} \leq 0.8^\circ$ aufweisen. Die kristalline Qualität dieser Schichten ist also trotz des amorphen Substrates enorm. Auch wurde gezeigt, dass man durch off-axis- Abscheidung auf c-Achsen- texturierten Keimschichten statt des c-Achsen- Wachstums andere Wachstumsmoden erzwingen kann. Bei der keimschichtfreien Laserdeposition wurde gefunden, dass sowohl die Orientierungsverteilung der Kristallite der im Allgemeinen polykristallinen Schichten als auch die Morphologie dieser Schichten stark von den Prozessparametern Laserenergie(dichte) und Substrattemperatur abhängt. Es war weder für die gedampften noch für die laserdeponierten Schichten möglich, eine *in-plane* - Textur nachzuweisen. Die Schichten sind ausschließlich *out-of-plane* - orientiert, lateral zum Substrat sind die c-Achsen- orientierten Kristallite also beliebig zueinander verkippt angeordnet.

Des Weiteren wurde in dieser Arbeit gezeigt, dass das integrale Reflexionsvermögen R der *Bi*-Schichten im Dickenbereich von $d = (0.01...1.0)\mu m$ unter Verwendung des *Bi*(003) - Reflexes fast perfekt den theoretisch zu erwartenden Werten des idealen Mosaikkristalles entspricht, was auf eine geringere Dichte der Schicht im Vergleich zum Festkörper, einhergehend mit verändertem Absorptionsvermögen, zurückgeführt werden kann. Das integrale Reflexionsvermögen des *Bi*(006) - Reflexes ist zwar geringer als es die theoretischen Werte des Mosaikkristalles erwarten ließen, da aber die absoluten Werte dennoch größer sind als jene des *Bi*(003) - Reflexes, wurde im Sinne einer besseren Effizienz dieser Reflex für die Fokussierungstests mit den gekrümmten Schichten verwendet. Betont werden muss hier, dass die erzielten Werte von $R_{Bi(003)} \approx 40\mu rad$ beziehungsweise $R_{Bi(006)} \approx 70\mu rad$ bei einer Schichtdicke von nur $d = 1\mu m$ bereits in der Größenordnung von R -Werten perfekter Einkristalle, z.B. aus *Si*, mit Eindringtiefen der Röntgenstrahlung von $t = (10...100)\mu m$ liegen! Bei der Analyse ultrakurzer Röntgenpulse würden solch dünne Schichten, die dennoch die einfallende Strahlung sehr effizient reflektieren, eine extrem geringe Zeitverschmierung ergeben.

Weiterhin wurden auf zylinderförmigen Glassubstraten durch Verwendung der Abscheidparameter, welche auf ebenen Substraten zu c-Achsen- orientierten Schichten mit den geringsten Halbwertsbreiten des *Bi*(003) - Reflexes führten, *Bi*-Schichten hergestellt, und mit diesen dann horizontale und vertikale Fokussierbarkeit einfallender divergenter Röntgenstrahlung getestet. Hierbei wurde erstmals nachgewiesen, dass man durch Schichtabscheidung fokussierende Röntgenoptiken erzeugen kann, ohne hierfür einen Einkristall mechanisch krümmen zu müssen. Es ergab sich zunächst, dass die horizontale Fokussierung unter Verwendung der *Johannschen* Geometrie möglich ist. Vertikal ist eine Fokussierung zwar auch gegeben, allerdings führt der *von Hámos* - Aufbau zu widersprüchlichen Er-

gebnissen in Bezug auf den Ort des Fokus.

Weiterführende Untersuchungen in dieser Richtung sollten in Zukunft darauf abzielen, durch die Wahl eines entsprechend geformten Substrates torische beziehungsweise ellipsoidförmige *Bi*-Schichten herzustellen, welche eine gleichzeitige Fokussierung in horizontaler *und* vertikaler Richtung erlauben würden.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass es möglich und sinnvoll ist, zur Herstellung von Röntgenoptiken hoher Zeitauflösung dünne *Bi*-Schichten auf gebogene, amorphe Substrate abzuscheiden. Zur Perfektion gebracht, könnten solche Optiken eine Alternative zu den bisher gebräuchlichen gekrümmten Einkristallen darstellen.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press Inc., San Diego 1992
- [2] M.A. Blochin, *Methoden der Röntgenspektroanalyse*, B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig 1963
- [3] R. Kohlhaas, H. Otto, *Röntgenstrukturanalyse von Kristallen*, Akademie Verlag GmbH, Berlin 1955
- [4] A. Authier, *Dynamical Theory of X-Ray Diffraction*, Oxford University Press, New York 2001
- [5] A.Compton, S.Allison, *X-rays in theory and experiment*, 12.Auflage, D. von Nestrand Company, Princeton 1957
- [6] Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik - Band 7, Kristallstruktur anorganischer Verbindungen*, Springer Verlag, Berlin 1973
- [7] B.L. Henke, *Atomic Data and Nuclear Tables - Volume 27, Number 1* Academic Press, New York 1982
- [8] E. Kessler, *Untersuchungen zum thermischen Effekt bei der physikalischen Abscheidung von Metallen aus der Dampfphase im Vakuum*, Dissertation, Physikalisch-Astronomische Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Jena 1993
- [9] T.Schmauder, *Mehrlagenepitaxie für kryoelektrische Bauelemente auf der Basis von Hochtemperatursupraleitern*, Dissertation, Physikalisch-Astronomische Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Jena 1997
- [10] M.Mans, *Untersuchung von Schichtbildungsprozessen bei der Laserdeposition von Wismut*, Diplomarbeit, Physikalisch-Astronomische Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Jena 2000
- [11] M.Beck, *Untersuchungen zur Abscheidung von dünnen Zinkoxid-Schichten mittels Pulsed Laser Deposition*, Diplomarbeit, Physikalisch-Astronomische Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Jena 2005
- [12] V.Grosse, *Herstellung und Untersuchung von epitaktischen Supraleiter-Isolator-Schichtsystemen*, Diplomarbeit, Physikalisch-Astronomische Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Jena 2005

- [13] I.Uschmann, *Herstellung und Charakterisierung gekrümmter Kristalle zur aktiven und passiven Diagnose laserinduzierter Plasmen*, Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Sektion Physik, Jena 1986
- [14] C.A. Jeffrey, S.H. Zheng, E. Bohannan, D.A. Harrington, S. Morin, *X-ray characterization of as-deposited, epitaxial films of Bi(012) on Au(111)*, Surface Science 600 (2006), 95-105
- [15] I. Uschmann et al., *High efficiency, high quality x-ray optic based on ellipsoidally bent highly oriented pyrolytic graphite crystal for ultrafast x-ray diffraction experiments*, Appl. Optics 44 (2005), 5069-5075
- [16] P.F.Fewster, *X-ray analysis of thin films and multilayers*, Rep.Prog.Phys 59 (1996), 1339-1407
- [17] T. Nagao et al, *Nanofilm Allotrope and Phase Transformation of Ultrathin Bi Film on (Si111)-7x7*, Phys.Rev.Lett. 93 (2004), 105501
- [18] J.-P. Barnes, A.K. Petford-Long, A. Suarez-Garcia, R. Serna, *Evidence for shallow implantation during the growth of bismuth nanocrystals by pulsed laser deposition*, J.Appl.Phys. 93 (2003), 6396-6398
- [19] J.A. van Hulst, H.M. Jaeger, S. Radelaar, *Epitaxial growth of bismuth films and bismuth-antimony heterostructures*, Phys.Rev.B 52 (1995), 5953-5961
- [20] D.L. Partin, J. Heremans, D.T. Morelli, C.M. Thrush, C.H. Olk, T.A. Perry, *Growth and characterization of epitaxial bismuth films*, Phys.Rev.B 38 (1988), 3818-3824
- [21] F.Y.Yang, K. Liu, C.L. Chien, P.C. Searson, *Large Magnetoresistance and Finite-Size Effects in Electrodeposited Single-Crystal Bi Thin Films*, Phys.Rev.Let. 82 (1999), 3328-3331
- [22] X.Y.Chen, K.H. Wong, C.L. Mak, X.B. Yin, M.Wang, J.M. Liu, Z.G. Liu, *Selective growth of (100)-, (110)-, and (111)-oriented MgO films on Si(100) by pulsed laser deposition*, J.Appl.Phys. 91 (2002), 5728-5734
- [23] F.Ying, R.W. Smith, D.J. Srolovitz, *The mechanism of texture formation during film growth: The roles of preferential sputtering and shadowing*, Appl.Phys.Lett. 69 (1996), 3007-3009
- [24] L.Dong, D.J.Srolovitz, *Texture development mechanisms in ion beam assisted deposition*, J.Appl.Phys. 84 (1998), 5261-5269
- [25] R.W. Smith, *A kinetic Monte Carlo simulation of fiber texture formation during thin-film deposition*, J.Appl.Phys. 81 (1997), 1196-1202
- [26] A.Dauscher, M.O. Boffoue, B.Lenoir, R. Martin-Lopez, H. Scherrer, *Unusual growth of pulsed laser deposited bismuth films on Si(100)*, Appl.Surf.Sci. 138-139 (1999), 188-194
- [27] A.Dauscher, A. Jacquot, B.Lenoir, *Temperature dependent growth of pulsed laser deposited Bi Films on BaF₂(111)*, Appl.Surf.Sci. 186 (2002), 513-520

Anhang

A.1 Berechnung verschiedener Parameter im Kristallsystem mit hexagonaler Elementarzelle

Elementarzelle

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$

$$V = abc \cdot \sin(\gamma)$$

reziproke Gitterabstände

$$a^* = b^* = \frac{2}{a\sqrt{3}}$$

$$c^* = \frac{1}{c}$$

Winkel ψ zwischen Netzebenen (hkl) und $(h'k'l')$

$$\psi = \arccos \left[\frac{(hh' + kk' + \frac{1}{2}(hk' + kh')) a^{*2} + ll' c^{*2}}{\sqrt{Q_{hkl} Q_{h'k'l'}}} \right] \quad (\text{A.1})$$

$$Q_{hkl} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} - 2hka^*b^*$$

Netzebenenabstand

$$d_{hkl} = \frac{1}{Q_{hkl}}$$

siehe auch [3], [11].

A.2 Berechnung der Polarisationsfaktoren für die Bestimmung des integralen Reflexionsvermögens

Wie man Formel (2.8) entnimmt, ist der Polarisationsfaktor bei der Beugung an Mosaik-
kristallen

$$P = \frac{1}{2} \cdot (1 + \cos^2(2\theta)) \quad (\text{A.2})$$

Dies trägt der Tatsache Rechnung, dass bei "gleichverteiltem" Einfall von σ - und π -
polarisiertem Licht ($I_0 = 0.5^\sigma + 0.5^\pi$) auf den Mosaikkristall der σ -Anteil zu 100% und
der π -Anteil $\propto \cos^2(2\theta)$ reflektiert wird. Im vorliegenden Fall jedoch wird die Strahlung,
welche die Quelle unpolarisiert verlässt, vom $InSb(111)$ - Kristall teilpolarisiert, da hier
der σ -Anteil wiederum zu 100%, der π -Anteil allerdings nur $\propto \cos(2\theta)$ reflektiert wird. Für
den $Bi(003)$ - Reflex sei hier der sich ergebende Polarisationsfaktor für $Cu_{K\alpha}$ - Strahlung
vorgerechnet, für die $Bi(006)$ - Reflexe und für $Ti_{K\alpha}$ angegeben.

Fällt $I_0 = 0.5^{(\sigma)} + 0.5^{(\pi)}$ auf den $InSb(111)$ - Kristall, wird folgende Intensität in Richtung
der Bi -Schicht reflektiert:

$$I = I_0 \cdot (0.5^{(\sigma)} + 0.5^{(\pi)} \cos(2\theta_{InSb}^{Cu-K\alpha})) = I_0 \cdot (0.5^{(\sigma)} + 0.4575^{(\pi)}) \quad (\text{A.3})$$

Hinter der Bi -Schicht ergibt sich daher ein Polarisationsfaktor von

$$P = \frac{1}{2} \cdot \left(1 + \cos^2(2\theta_{Bi(003)}^{Cu-K\alpha})\right) \cdot \frac{1}{0.5 + 0.4575} = 0.968, \quad (\text{A.4})$$

da jetzt auf die teilpolarisierte Strahlung normiert werden muss.

Folgende Polarisationsfaktoren ergeben sich dadurch:

Strahlung	$P[Bi(003)]$	$P[Bi(006)]$
Cu	0.968	0.777
Ti	0.9105	0.5787

Tabelle A.1: Polarisationsfaktoren für den verwendeten DKD-Aufbau.

A.3 AFM - Aufnahmen der Substrate

Um die Oberflächenrauigkeit verschiedener amorpher Substrate zu überprüfen, wurden an Floatglas, BK7-Glas, $Si(100)$ mit thermisch oxidiertem SiO_2 -Schicht (sogenannter *native layer*) und $Si(100)$ mit aufgesputterter 200nm dicker SiO_2 -Schicht AFM-Aufnahmen durchgeführt. Der Wert für die mittlere Rauigkeit, *rms* (*root mean square*) ist ein häufig gewähltes Maß, um die "Glätte" einer Oberfläche zu quantifizieren. Er ist definiert als (siehe [10])

$$rms = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l y^2(x) dx}, \quad (A.5)$$

wobei l die Scanlänge in x -Richtung (lateral zur Oberfläche) und y die vertikale Abweichung senkrecht zu einer mittleren Linie beschreibt.

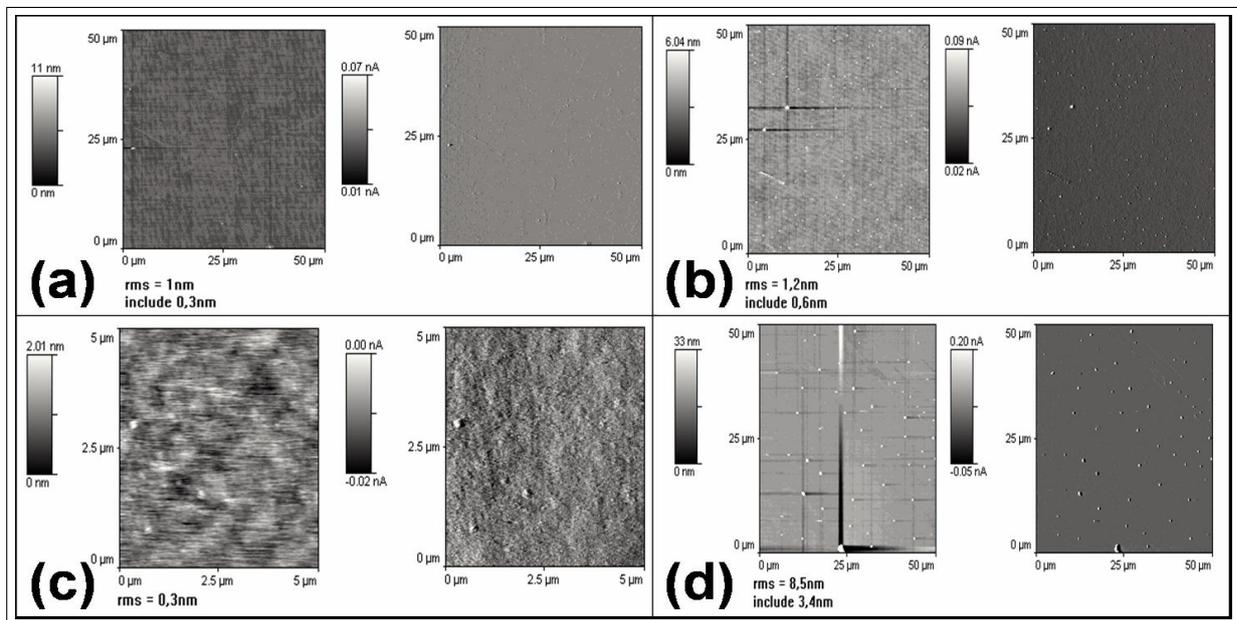


Abbildung A.1: AFM-Aufnahmen verschiedener amorpher Substrate, (a): Floatglas, (b): BK7, (c): thermisch oxidiertes SiO_2 auf $Si(100)$, (d): gesputtertes SiO_2 auf $Si(100)$.

Wie Abbildung A.1 erkennen lässt, sind alle Substrate sehr glatt mit Mittenrauhigkeitswerten von $rms \leq 1 nm$, lediglich das auf $Si(100)$ gesputterte SiO_2 weist eine im Vergleich zu den anderen Substraten verhältnismäßig große Rauigkeit von $rms = 8.5 nm$ auf.

A.4 Bestimmung von Dichte und linearem Absorptionskoeffizient der Schichten

Im Abschnitt 4 wurde (bei der Berechnung des integralen Reflexionsvermögens der *Bi*-Schichten) gezeigt, dass es nicht unproblematisch ist, die Festkörperdichte von *Bi* und, damit einhergehend, die daraus resultierenden linearen Absorptionskoeffizienten¹ für *Cu*- und *Ti*-Strahlung zu verwenden. Für nicht-homoepitaktisch gewachsene und damit (fast immer) nicht einkristalline Schichten ist es ein bekanntes Phänomen, dass die Dichte der Schicht geringer als jene des Festkörpers ist. Dies ist auch einsichtig, wenn man bedenkt, dass durch die Schichtabscheidung viele Fehlstellen, *voids* und

Versetzungen in den Schichten vorliegen, und man bei *out-of-plane*-orientierten Schichten (zum Beispiel durch TEM-Messungen) häufig eine sogenannte *Fasertextur* findet, was sich in vielen, nebeneinander gewachsenen, nadelförmigen Kristalliten äußert, welche räumlich voneinander getrennt sind. Daher wurde versucht, die Dichte der *c*-Achsen-orientierten *Bi*-Schichten zu bestimmen, indem eine *Bi*-Schicht der Dicke $d = (390 \pm 20) \text{ nm}$ auf ein Teil eines einkristallinen *Si*(111)-Wafers gedampft und anschließend die Intensitätsabnahme des *Si*(111)-Reflexes (I_0 : ohne *Bi*-Schicht, I : mit *Bi*-Schicht) mit $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung gemessen wurde, siehe Abbildung A.2².

Folgendes Messverfahren wurde angewendet: An verschiedenen äquidistanten Messpunkten (symbolisiert durch schwarze Punkte in Abbildung A.2) auf und neben der *Bi*-Schicht wurden mit $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung Rockingkurven des *Si*(111)-Reflexes gemessen ($\theta_{Si(111)} = 34.56^\circ$) und aus der Intensitätsabnahme der lineare Absorptionskoeffizient μ bestimmt, aus dem die Dichte des absorbierenden Materiales bei bekannter Schichtdicke zurückgerechnet werden kann. Bezeichnet I_0^{int} die Intensität des *Si*(111)-Reflexes als Fläche unter der Rockingkurve und I_0^{Peak} den Peakwert dieser Intensität bei Messung *ohne Bi*-Schicht, sowie I^{int} und I^{Peak} die entsprechenden Intensitäten bei Vorhandensein der *Bi*-Schicht über dem *Si*(111)-Wafer, so ergeben die Messungen nach Mittelung über alle Messpunkte:

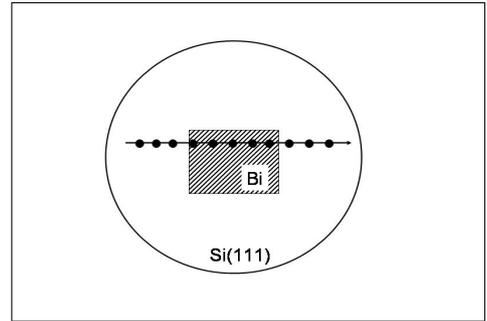


Abbildung A.2: Verfahren zur Dichtebestimmung (Details siehe Text).

$$\left(\frac{I}{I_0}\right)_{int} = 0.776 \pm 0.014 \quad \left(\frac{I}{I_0}\right)_{Peak} = 0.763 \pm 0.016 \quad \Rightarrow \left(\frac{I}{I_0}\right) = 0.77 \pm 0.01$$

Gleichzeitig gilt aber auch

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(\frac{-2\mu d}{\sin(\theta)}\right), \quad (\text{A.6})$$

also ergibt sich für μ schließlich:

$$\mu = -\frac{\sin(\theta)}{2d} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \frac{0.074}{d}. \quad (\text{A.7})$$

¹Der Massenabsorptionskoeffizient μ/ρ ist eine elementspezifische Konstante für die jeweilig verwendete Strahlung.

²Die so ermittelte Dichte ρ_{exp} kann natürlich nur ein Richtwert sein, da sie eigentlich nur für gedampfte Schichten auf *Si*(111) richtig ist.

Mit der experimentell (*DekTak*) ermittelten Schichtdicke $d = (390 \pm 20)nm$ ergibt sich für $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung ein Wert von $\mu \approx 1900cm^{-1}$, mit welchem sich aus dem festen Wert $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Cu} = 245cm^2/g$ eine Dichte $\rho_{exp} = 7.76g/cm^3$ ermitteln lässt. Da der Wert für den kristallinen Festkörper $\rho_{bulk} = 9.78g/cm^3$ beträgt, ergibt sich somit ein realistisch erscheinendes Verhältnis

$$\left(\frac{\rho_{exp}}{\rho_{bulk}}\right)_{Bi} \approx 0.8.$$

In Tabelle A.2 sind die sich so ergebenden Absorptionskoeffizienten für Cu - und Ti -Strahlung zusammengestellt.

	<i>Cu</i>	<i>Ti</i>
$\frac{\mu}{\rho}[cm^2/g]$	245	1050
$\mu_{exp}[cm^{-1}]$	1900	8150
$\mu_{bulk}[cm^{-1}]$	2400	10270

Tabelle A.2: Absorptionskoeffizienten von *Bi* für *Cu*- und *Ti*-Strahlung.

A.5 XPS - und AFM - Messungen an einer 900nm dicken *Bi* - Schicht

Die im folgenden vorgestellten Messungen wurden von Herrn Dipl.-Phys. Pierre Lorenz an der TU Ilmenau durchgeführt, wofür ich ihm zu großem Dank verpflichtet bin.

Bei XPS (*X-ray Photo Spectroscopy*, Röntgenphotospektroskopie) wird die zu untersuchende Probe mit monoenergetischer Röntgenstrahlung (hier: $Al_{K\alpha}$, 14kV, 300W) beschossen. Die hohe Energie der Röntgenphotonen führt zum Auslösen von Elektronen aus den verschiedenen Orbitalen der Atome des zu untersuchenden Stoffes. Aus den Oberflächenatomen ausgelöste Elektronen können die Probe verlassen (die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper ist abhängig von deren Energie und liegt im einstelligen nm-Bereich) und von einem Detektor energieabhängig nachgewiesen werden. Die kinetische Energie der Elektronen am Detektor wiederum hängt ab von der Bindungsenergie der Elektronen des jeweiligen Materiales (und für die verschiedenen Stoffe wiederum vom jeweiligen Orbital), es gilt:

$$E_{Kin} = h\nu - \Phi - E_B \quad (A.8)$$

wenn E_{Kin} die kinetische Energie des Elektrons, $h\nu$ die Energie des einfallenden Röntgenquants, Φ die (elementspezifische) Austrittsarbeit und E_B die Bindungsenergie der Elektronen bezeichnet. Man erhält also Informationen über die Zusammensetzung der vorliegenden Probe.

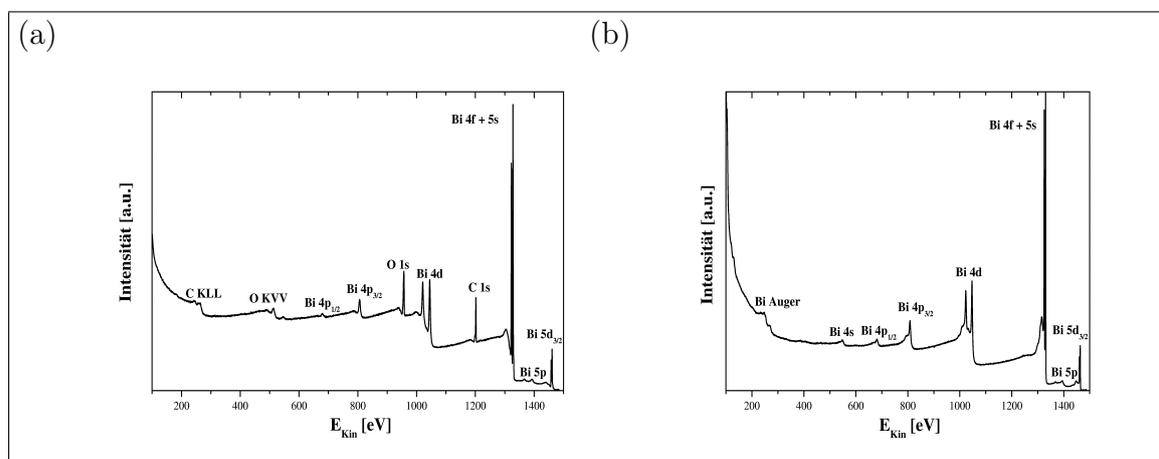


Abbildung A.3: XPS-Spektren einer ca. $d = 900\text{nm}$ dicken *Bi*-Schicht. (a): Schicht vor dem Ätzen (mit Oxid- und Adsorbatschicht), KLL und KVV sind Auger-Übergänge im *Bi*, (b): Schicht nach dem Ätzen (reines *Bi*)

Abbildung A.3 zeigt die XPS-Spektren einer 900nm dicken *Bi* Schicht vor und nach dem Abätzen der Oberfläche durch Ar^+ -IBE. Deutlich erkennt man, dass vor dem Ätzen nicht nur *Bi*, sondern auch *O* und *C* an der Emission von Elektronen teilhaben. Nach dem Abätzen werden nur noch Elektronen aus *Bi*-Atomen zum Aussenden von Elektronen angeregt, das heißt *O* und *C* befinden sich nur auf der Probenoberfläche.

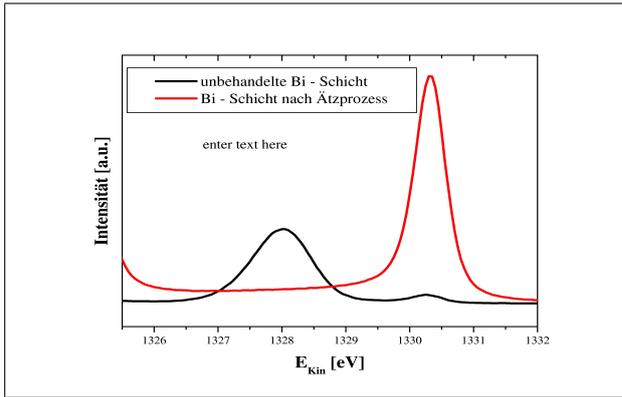


Abbildung A.4: Abbildung des $Bi4f_{7/2}$ -Reflexes vor und nach dem Ätzprozess.

In Abbildung A.5 kann man erkennen, dass der $Bi4f_{7/2}$ -Reflex der nichtgeätzten Probe aus 2 Komponenten besteht. Nach dem Ätzen ist nur noch eine Komponente vorhanden, diese dafür aber wesentlich ausgeprägter als zuvor. Die Erklärung hierfür ist, dass sich auf der unbehandelten Probe eine Oxidschicht (Bi_2O_3) befindet. In dieser ist die Bindungsenergie der Elektronen verglichen mit jener des reinen Bi anders, was zu einer Verschiebung des Peaks führt. Der kleinere Peak stammt von Elektronen, welche unter der Oxidschicht aus dem reinen Bi geschlagen wurden. Dieser ist weniger intensiv, da die meisten dieser Elektronen nicht genügend Energie haben, um die darüberliegende Oxidschicht zu passieren.

Die Resultate dieser Messungen legen also folgendes Modell für die Schichten nahe: Auf der Oberfläche des Bi befinden sich eine natürliche Oxidschicht (Bi_2O_3) und eine Adsorbatschicht aus C - und O -Verbindungen, welche sich im Laufe der Zeit auf dem Bi nach dessen Abscheidung gebildet haben, nachdem die Proben aus der Vakuumanlage ausgebaut wurden.

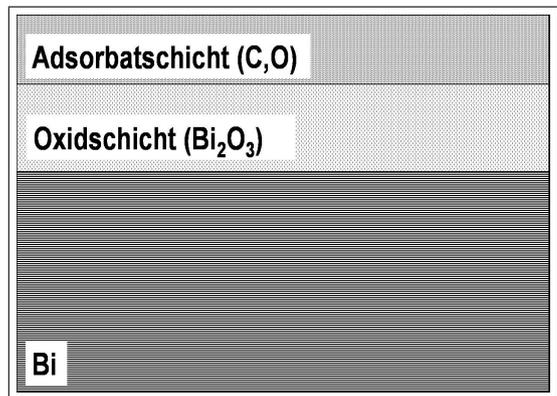


Abbildung A.5: Schematische Darstellung der Bi - Schicht.

Im folgenden seien noch einige AFM-Aufnahmen gezeigt, die an dieser Schicht vor dem IBE-Prozess durchgeführt wurden. Wie Abbildung A.6 zeigt, ist die Schicht geschlossen, allerdings auf atomarer Ebene nicht besonders glatt. Die Mittenrauigkeit dieser Schicht (gemittelt über eine Fläche von $500 \times 500 \text{ nm}^2$) beträgt $rms = 5.6 \text{ nm}$.

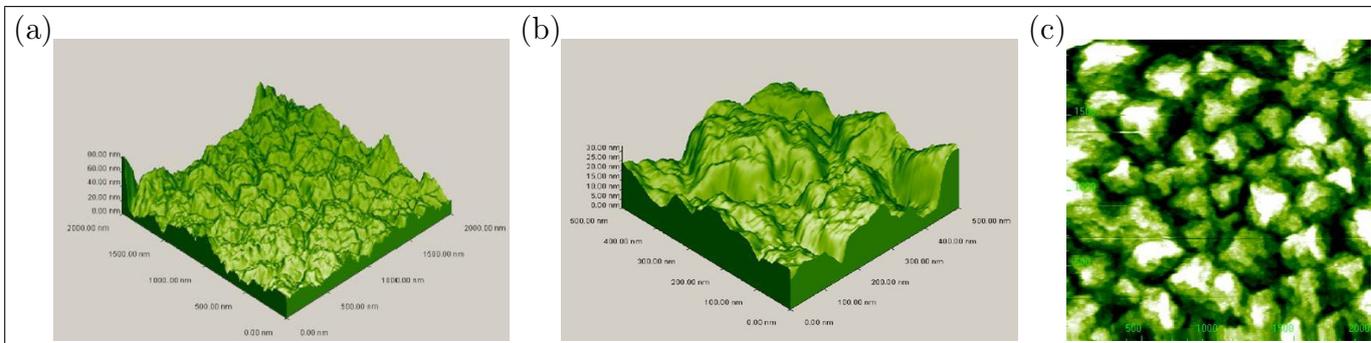


Abbildung A.6: AFM-Aufnahmen einer $d = 900 \text{ nm}$ dicken Bi -Schicht.

Danksagung

Eine Diplomarbeit hat zwar immer nur einen Autor, an ihrer Entstehung jedoch sind selbstverständlich wesentlich mehr Personen beteiligt, sei es durch guten Rat, tatkräftige experimentelle und theoretische Unterstützung oder einfach nur ein aufbauendes Wort, wenn man an der Arbeit gelegentlich (ver-)zweifeln möchte. Es ist mir eine große Freude, all jenen Personen an dieser Stelle ein großes "DANKE!" zu sagen:

Ich danke Prof. Dr. Paul Seidel, welcher es mir ermöglicht hat, in seiner Arbeitsgruppe diese Arbeit durchzuführen. Gar nicht genug danken kann ich Dr. Frank Schmidl und Dr. Ingo Uschmann, welche sich zu jeder möglichen und unmöglichen Zeit meiner Fragen und Probleme annahmen, immer ein offenes Ohr und aufbauendes Wort hatten, nie an Lob und konstruktiver Kritik sparten und meinen Horizont im letzten Jahr stark erweiterten (und dies nicht immer im physikalischen Sinne). Danke Frank, Danke Ingo.

Meiner Familie schulde ich größten Dank dafür, mich nicht nur während meiner gesamten Studienzzeit, sondern eigentlich mein gesamtes Leben lang moralisch wie auch finanziell unterstützt zu haben. An dieser Stelle also: Danke für alles!

Meinen gesamten "Mitsreitern" auf dem steinigen Weg zu Diplom- oder Doktorgrad danke ich für die vielen hilfreichen Diskussionen, die immer gewährte praktische Hilfe, die problemlose Zusammenarbeit in Labor und Büro und letztlich für die Freundschaft, welche uns verbindet. Mein Dank gilt daher Ralf Bechstein, Veit Große, Michael Mans, Matthias Grube, Matthias Büenfeld, Pierre Lorenz, Tobias Förster, Robert Pietzker, Christoph Becker, Alexander Steppke, Guther Schimmel, Tristan Röhl und Gerald Brönstrup.

Besonderer Dank gilt auch Lutz Foellmer, Torsten Hilprecht und Stefan Prass für die immer schnelle und problemlose Hilfe bei kleineren und größeren technischen Problemen, Herrn Hanse für die Herstellung des Wismuttargets, Herrn Barth für die Hilfe am RBS, Frau Voigt für die vielen *DekTak*-Messungen, Frau Frunzke für die AFM-Aufnahmen der Substrate, Frau Rudolph für die Hilfe am REM, Heike Marschner für die kompetente und freundliche Hilfe an allen Röntgenanlagen, Dr. Ortrud Wehrhan für die vielen hilfreichen Erklärungen zum Thema XRD und Kristallstruktur und Dr. Jürgen Kräußlich für die häufig gewährte Hilfe am Bragg-Brentano-Diffraktometer und die guten Hinweise und Erklärungen für viele röntgenspezifische Fragen.

Antje Selle im Einzelnen für all das zu danken, wofür ich sie liebe und was sie mir bedeutet, würde bedeuten, den Umfang dieser Arbeit endgültig ausufern zu lassen. Daher auch an dich, Antje, nur dies einfache Wort: Danke!

Sollte ich in dieser Danksagung jemanden Vergessen haben, tut mir dies leid. Er oder Sie möge sich trotzdem angesprochen fühlen!

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Jena, den

Unterschrift

Seitens des Verfassers bestehen keine Einwände, die vorliegende Diplomarbeit für die öffentliche Nutzung in der Thüringer Universitäts- und Landesbibliothek zur Verfügung zu stellen.

Jena, den

Unterschrift