

Analyse und Einstellung des Sauerstoffgehaltes
an dem Hochtemperatursupraleiter
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

Diplomarbeit
von
Markus Kreß

Physikalisches Institut
der
Universität Frankfurt am Main
Mai 1999

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Das Analyseverfahren	5
2.1	Die Leitfähigkeit und der komplexe Brechungsindex	7
2.2	Modelle zur Berechnung der optischen Leitfähigkeit	8
2.2.1	Einfaches Modell	8
2.2.2	Das Matrix-Modell	9
2.2.3	Das Markov-Modell	13
2.3	Das Newton-Raphson-Verfahren	17
2.4	Vergleich der Leitfähigkeitsmodelle	18
2.5	Das Halbleiter-Supraleitersystem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$	22
2.6	Erzeugung freier Ladungsträger durch Sauerstoffdotierung . .	24
2.7	Das Drude-Lorentz-Modell	24
3	Das Meßverfahren	26
3.1	Die Apparatur	26
3.2	Leitfähigkeitsbestimmung an Silizium	29
3.3	Die verwendeten Proben	31
3.4	Apparaturmodifikation	32
3.5	Vergleichsmessungen an einem FT-IR-Spektrometer	34

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	2
3.6 Bestimmung der Brechzahl von SrTiO_3	36
3.7 Erste Meßergebnisse an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$	38
4 Vorcharakterisierung der Proben	43
4.1 Polarisationsmikroskop-Aufnahmen	44
4.2 Rasterelektronenmikroskopie und EDX-Analysen	47
4.3 Untersuchung mit einem Alphastepper	50
5 Das Einstellverfahren	53
5.1 Der Temperaufbau	54
5.2 Tempervorgehensweisen	56
6 Auswertung und Diskussion der Meßergebnisse	57
7 Zusammenfassung	76
8 Ausblick	77
A Anhang	78
Abbildungsverzeichnis	79
Tabellenverzeichnis	80
Literaturverzeichnis	81

1 Einleitung

Nachdem Kamerlingh Onnes 1911 das Phänomen der Supraleitung bei sehr tiefen Temperaturen ($T < 4\text{ K}$) entdeckte [1], dauerte es bis 1986, bis Bednorz und Müller das gleiche Phänomen bei höheren Temperaturen ($T \simeq 30\text{ K}$) fanden [2]. Für die Tieftemperatursupraleiter fanden Bardeen, Cooper und Schrieffer (1957) die nach ihnen benannte BCS-Theorie, die das Phänomen der Supraleitung auf eine Elektron-Phonon-Kopplung zurückführt [3]. Diese Theorie ist aber nicht auf die sogenannten Hochtemperatursupraleiter (HTSL) übertragbar. Bis heute gibt es keine zufriedenstellende theoretische Erklärung für den Mechanismus der Hochtemperatursupraleitung. Nichts desto trotz wurden seit der Entdeckung der Kuprate im Jahre 1986 eine ganze Reihe von Materialien synthetisiert, die bei noch erheblich höheren Temperaturen als 30 K die supraleitenden Eigenschaften zeigen. Ein entscheidender Durchbruch war dabei die Entdeckung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ durch Wu *et al.* (1987), dessen Sprungtemperatur mit $T_c = 92\text{ K}$ erstmals oberhalb der Siedetemperatur flüssigen Stickstoffes ($T = 77\text{ K}$) lag [4]. Für weitere Verbindungen wie z.B. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ wurden sogar Sprungtemperaturen deutlich über 100 K gefunden [5, 6]. Bei allen diesen Verbindungen wird die metallische Leitfähigkeit von den Kupferoxidschichten getragen. Eine weitere Gemeinsamkeit aller Systeme ist, daß sie alle in der Nähe eines Metall-Halbleiter-Übergangs liegen, bei dem die supraleitende Phase in eine antiferromagnetische, isolierende Phase übergeht. Das bedeutet, daß die HTSL durch Dotierung halbleitender, antiferromagnetischer Referenzsubstanzen erzeugt werden. Aus diesem Grund wird auch versucht, bei der Suche nach einer Theorie zur Hochtemperatursupraleitung einen Zusammenhang zwischen Antiferromagnetismus und Supraleitung herzustellen.

Bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, dem in dieser Arbeit untersuchten Material, besteht der Dotant aus zusätzlich eingebrachtem Sauerstoff. Wie bei fast allen anderen HTSL-Materialien sind hier Löcher die freien Ladungsträger.

In dieser Arbeit sollen nun definierte Sauerstoffgehalte in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ eingestellt werden, um eine Untersuchung des Materials in der Umgebung des Metall-Halbleiter-Übergangs bei $x \simeq 0.4$ zu ermöglichen. Dazu soll zusätzlich ein Analyseverfahren zur Überprüfung des eingestellten Sauerstoffgehaltes entwickelt werden. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es, so nahe wie möglich an den antiferromagnetischen Grenzfall $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ heranzukommen. In einer späteren Arbeit [7] sollen an diesen präparierten Proben zeitaufgelöste Pump-Probe-Messungen durchgeführt werden. Bei diesen Messungen werden mit einem starken Pump-Laserpuls Elektronen über die Bandkante angeregt, deren Relaxierungsprozeß mit einem schwächeren Probe-Laserpuls

abgetastet wird. Der antiferromagnetische Grenzfall ist deshalb für diese Arbeit von besonderem Interesse, da er im Idealfall keine freien Ladungsträger mehr enthält, die die Beobachtung des Relaxierungsprozesses stören.

Das in dieser Arbeit untersuchte Material liegt in Form von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Dünnschichten vor, die auf SrTiO_3 -Substratträgern epitaktisch aufgewachsen sind.

Zur Einstellung des Sauerstoffgehaltes wird ein Verfahren verwendet, daß bei freitragenden Einkristallen seit langem etabliert ist [8]. Bei diesem Verfahren werden die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Einkristalle in eine definierte Sauerstoffatmosphäre mit einer ebenfalls definierten Temperatur eingebracht. Nach ausreichender Zeit stellt sich dann in der Probe eine Gleichgewichtssauerstoffkonzentration ein, die abhängig von dem vorherrschenden Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur ist. In dieser Arbeit wird davon ausgegangen, daß dieses Verfahren auf die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Dünnschichten übertragbar ist.

Zur Überprüfung des Sauerstoffgehaltes wird ein optisches Verfahren benutzt. Bei diesem Verfahren wird durch Transmissions- und Reflexionsmessungen an der Probe mit Hilfe eines in dieser Arbeit erstellten Modells die optische Leitfähigkeit des Dünnschichtes bestimmt. Über den Wert der optischen Leitfähigkeit in einem bestimmten Spektralbereich, kann eine Aussage über den Sauerstoffgehalt x in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ gemacht werden. Die Analyseverfahren stützt sich auf Ergebnisse von M. Grüniger [9].

Im folgenden soll zunächst auf die theoretischen Grundlagen des Analyseverfahrens eingegangen werden. Danach wird das Meßverfahren und eine Vorcharakterisierung der Proben besprochen. Anschließend wird das Einstellverfahren vorgestellt. Zum Schluß werden die Ergebnisse der Einstellung und Analyse des Sauerstoffgehaltes an dem Hochtemperatursupraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ diskutiert und Möglichkeiten zur Verbesserung vorgeschlagen.

2 Das Analyseverfahren

Zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes an dem Hochtemperatursupraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, wobei x als Parameter des Sauerstoffgehaltes Werte zwischen null und eins annehmen kann, gibt es bereits verschiedene etablierte Methoden. Ein wichtiges Verfahren zur Ermittlung des Sauerstoffgehaltes ist die Bestimmung der c -Achsenlänge mittels Röntgenstrukturanalyse [10]. Die c -Achsenlänge des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Kristalles nimmt mit abnehmender Sauerstoffkonzentration nahezu linear zu (siehe Abb. 1). Dies gilt aber nur für Sauerstoffkonzentrationen im Bereich von $0.3 < x < 1$. Im Bereich $x < 0.3$ bleibt die c -Achsenlänge relativ konstant, d.h. für diesen Bereich kann keine genaue Aussage über den Sauerstoffgehalt mittels der c -Achsenlängenbestimmung, gemacht werden. Bei einer weiteren Methode kann der relative

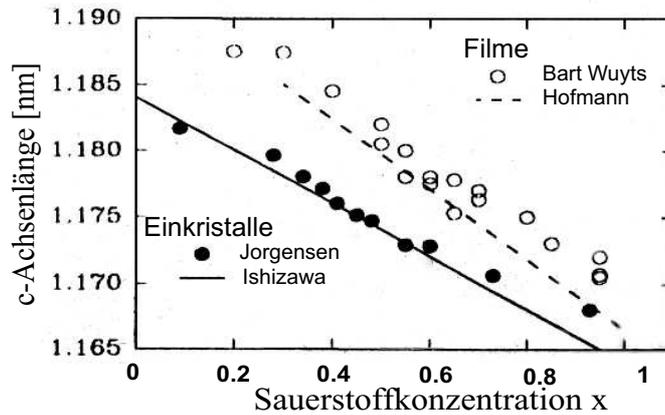


Abbildung 1: c -Achsenlänge in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration (Auszug aus [10])

Sauerstoffgehalt durch Gewichtsveränderungen, die durch verschiedene Temperaturparameter (siehe Kapitel 5) hervorgerufen werden, bestimmt werden [11]. Es gibt noch eine ganze Reihe von weiteren Bestimmungsmöglichkeiten, auf die jetzt im weiteren nicht näher eingegangen werden soll.

In dieser Arbeit wird eine weitere Analysemöglichkeit vorgestellt, bei der aus dem Wert der optischen Leitfähigkeit auf die Sauerstoffkonzentration zurückgeschlossen wird. Die Leitfähigkeit wird hier als optische Leitfähigkeit bezeichnet, da sie durch optische Messungen bestimmt wird. Die grundlegende Annahme ist hierbei, daß $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ein idealer Isolator ist, d.h. daß das Material in optimaler Weise beim absoluten Temperaturnullpunkt keine Leitfähigkeit zeigt. Durch zusätzliches Einbringen von Sauerstoff in den Kristall, kann dieser p -dotiert werden (siehe Kapitel 2.6), d.h. es werden Löcher

ins Leitungsband eingebracht, die die Leitfähigkeit erhöhen. Zu dieser optischen Bestimmung der Leitfähigkeit für verschiedene Sauerstoffgehalte wurden bislang nur Untersuchungen von M. Grüninger [9] durchgeführt, auf dessen Ergebnisse sich diese Arbeit stützt. Diese sind in Abb. 2 dargestellt, die den Einfluß des Sauerstoffgehaltes x in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Einkristallen auf die optische Leitfähigkeit zeigt. Die optische Leitfähigkeit ist gegen die Photonenenergie bzw. Frequenz aufgetragen. Dabei entspricht eine Photonenenergie von 0.41 eV in etwa einer Wellenlänge von 3000 nm und eine Photonenenergie von 0.62 eV einer Wellenlänge von 2000 nm. Der Spektralbereich, der zwischen diesen beiden Werten liegt und in dieser Arbeit verwendet wurde, ist mit zwei Linien gekennzeichnet.

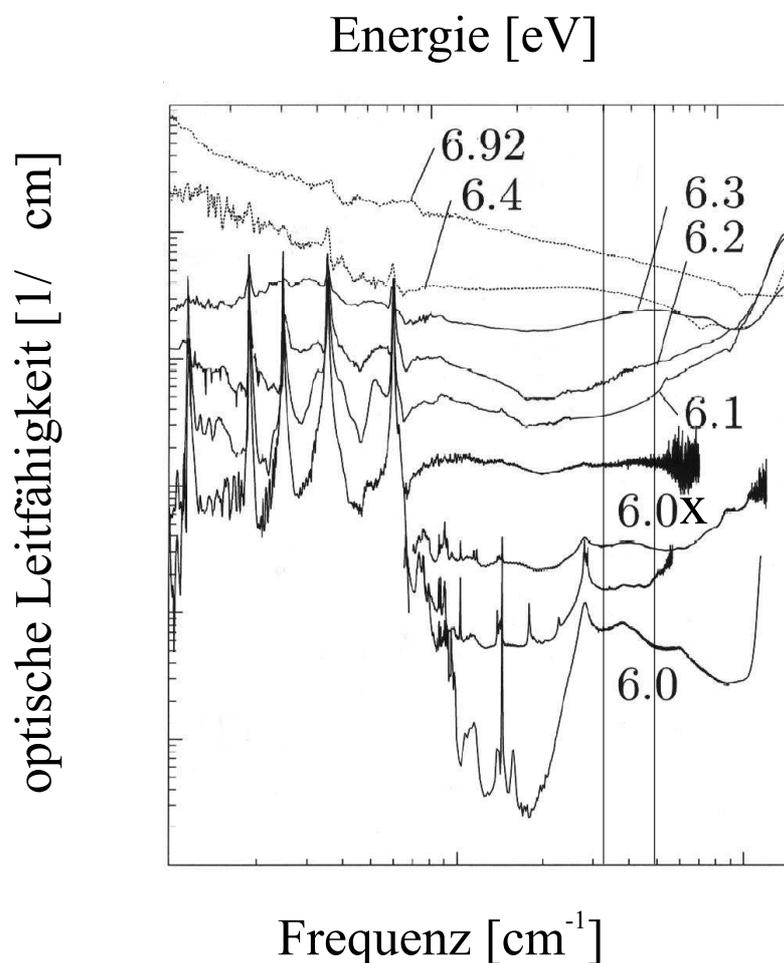


Abbildung 2: optische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Photonenenergie und der Sauerstoffkonzentration (Daten von M. Grüninger [9])

2.1 Die Leitfähigkeit und der komplexe Brechungsindex

Der Zusammenhang zwischen der optischen Leitfähigkeit und dem komplexen Brechungsindex ergibt sich aus der ersten Maxwell'schen Gleichung [12]:

$$\operatorname{rot}\mathbf{H} = \epsilon\epsilon_0\dot{\mathbf{E}} + \mathbf{j}. \quad (1)$$

Der erste Summand in dieser Gleichung $\epsilon\epsilon_0\dot{\mathbf{E}} = \dot{\mathbf{D}}$ steht für den Verschiebungsstrom und der zweite $\mathbf{j} = \sigma\mathbf{E}$ für die Flächendichte des Leitungsstromes, verursacht durch die freien Ladungsträger. σ ist dabei die spezifische elektrische Leitfähigkeit. Für eine sich ungedämpft ausbreitende elektrische Welle gilt: $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0\mathbf{e}^{i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})}$ und damit ist $\dot{\mathbf{E}} = i\omega\mathbf{E}$. Mit Hilfe dieses Ansatzes folgt für die erste Maxwellsche Gleichung:

$$\operatorname{rot}\mathbf{H} = \epsilon_0\dot{\mathbf{E}} \left(\epsilon - \frac{i\sigma}{\epsilon_0\omega} \right). \quad (2)$$

Betrachten wir den Inhalt der Klammer als komplexe Dielektrizitätskonstante $\epsilon' = \epsilon - \frac{i\sigma}{\epsilon_0\omega}$ und führen den komplexen Brechungsindex $n' = n - ik$ ein, so erhalten wir mit Hilfe der folgenden Maxwellschen Beziehung $(n')^2 = \epsilon'$ die Gleichung:

$$n^2 - i2nk - k^2 = \epsilon - \frac{i\sigma}{\epsilon_0\omega}. \quad (3)$$

Setzen wir nun die beiden Real- und Imaginärteile gleich, so erhalten wir:

$$n^2 - k^2 = \epsilon, \quad (4)$$

$$2nk = \frac{\sigma}{\epsilon_0\omega}. \quad (5)$$

Mit der letzten Gleichung ist der Zusammenhang zwischen den Komponenten des komplexen Brechungsindex, die auch die optischen Konstanten genannt werden, und der Leitfähigkeit gegeben durch :

$$\sigma = 2\omega\epsilon_0nk. \quad (6)$$

Dieser Zusammenhang wird im folgenden eine zentrale Rolle spielen.

2.2 Modelle zur Berechnung der optischen Leitfähigkeit

Die optischen Konstanten eines Materials sind über die Fresnel'schen Gleichungen [13] mit dessen Transmissions- und Reflexionsvermögen verbunden. Über verschiedene Modellansätze ist es möglich, das Transmissions- und das Reflexionsvermögen auf die tatsächlichen Meßwerte der Transmission und Reflexion zurückzuführen. Im Grunde würde einer der beiden Werte, also entweder der Wert der Transmission oder der Wert der Reflexion genügen, um den komplexen Brechungsindex zu bestimmen, da der Real- und Imaginärteil des Brechungsindex über die Kramers-Kronig-Relationen [14] von einander abhängen. In diesen Relationen wird allerdings über den gesamten Frequenzbereich von Null bis Unendlich integriert, für welches die Kenntnis über einen viel größeren Frequenzbereich, als der uns zur verfügungstehende, nötig wäre. Im folgenden Kapitel wird nun die Vorgehensweise beschrieben, die beiden Unbekannten n und k aus den Meßwerten der Transmission und der Reflexion zu bestimmen.

2.2.1 Einfaches Modell

Dieses Modell stellt eine erste einfache Näherung dar, um die optischen Konstanten mit Hilfe der Fresnel'schen Gleichungen zu bestimmen. Das Refle-

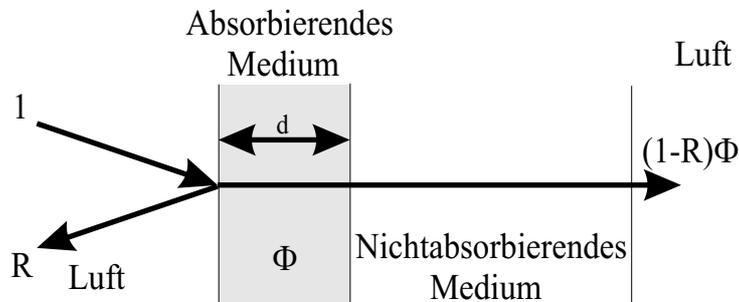


Abbildung 3: Skizze eines einfachen Modells

xionsvermögen an der Grenzschicht Luft/absorbierendes Medium für senkrechte Inzidenz ist nach Fresnel gegeben durch:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2}. \quad (7)$$

Wegen der Energieerhaltung muß für die durch die Grenzschicht transmittierte Strahlung $T' = 1 - R$ gelten. Beim Durchqueren der Schicht der Dicke d ,

erfährt die Strahlung, aufgrund der Absorbtion, einen exponentiellen Abfall:

$$T = (1 - R)e^{-\frac{4\pi kd}{\lambda}}. \quad (8)$$

Der Meßwert der Reflexion wurde nun gleich dem Reflexionsvermögen R aus Glg. (7) gesetzt und der Messwert der Transmission gleich dem Transmissionsvermögen T aus Glg. (8). Beim Austritt aus dem absorbierenden Medium in das nichtabsorbierende Medium wird genaugenommen wieder ein Teil der Strahlung reflektiert. Dieser Teil wird aber aufgrund der Einfachkeit des Modells, und um zu gewährleisten, daß die Summe aus Reflexion, Transmission und Absorbtion wieder 1 ergibt (Energieerhaltung), vernachlässigt. D.h. es soll $R + T + A = 1$ gelten, wobei $A = (1 - R)(1 - e^{-\frac{4\pi kd}{\lambda}})$ ist. Aus dem selben Grund wird auch die Reflexion an der Grenzschicht nichtabsorbierendes Medium/Luft vernachlässigt. Damit lassen sich aus den Meßwerten R und T Wertepaare für n und k und somit auch Werte für die optische Leitfähigkeit σ aus Glg. (6) finden.

2.2.2 Das Matrix-Modell

Ein wesentlich komplizierteres Modell ist das Matrix-Modell [15]. Die Abb. 4 zeigt eine unter dem Winkel θ_{iI} auf die Grenzschicht I einfallende elektromagnetische Welle. Im folgenden wird nur auf den Spezialfall der senkrechten Inzidenz, d.h. $\theta_{iI} = 0$, eingegangen. Die Tangentialkomponenten des elektrischen und des magnetischen Feldes müssen über die Grenzschicht stetig sein. Damit ergeben sich für die Grenzschicht I, die den Übergang von Luft zu einem absorbierenden Medium beschreibt, die Beziehungen:

$$E_I = E_{iI} + E_{rI} = E_{tI} + E'_{rII}, \quad (9)$$

$$H_I = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}}(E_{iI} - E_{rI})n_0 = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}}(E_{tI} - E'_{rII})n_1. \quad (10)$$

Äquivalent dazu ergeben sich für die Grenzschicht II, die den Übergang von einem absorbierenden zu einem nichtabsorbierenden Medium darstellt, die Beziehungen:

$$E_{II} = E_{iII} + E_{rII} = E_{tII}, \quad (11)$$

$$H_{II} = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}}(E_{iII} - E_{rII})n_1 = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}}(E_{tII})n_s. \quad (12)$$

Die n_i sind dabei die Brechzahlen der verschiedenen Medien. Eine den Film

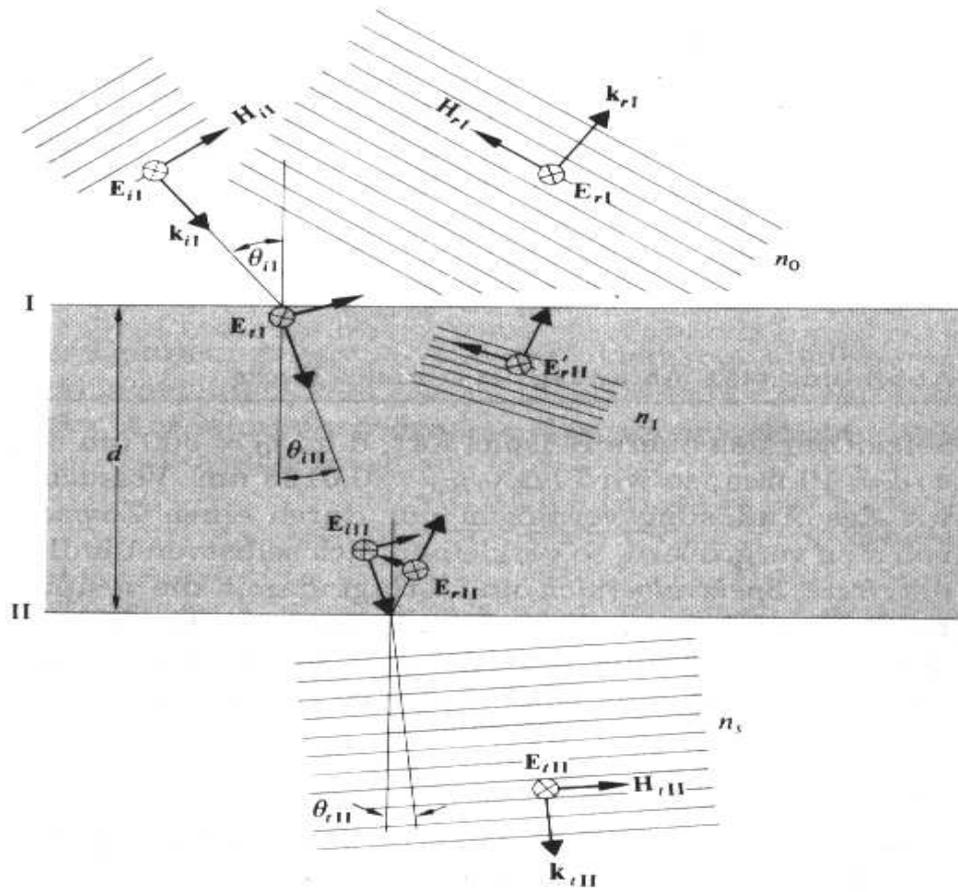


Abbildung 4: Skizze des Matrix-Modelles (Auszug aus [15])

einmal durchlaufende Welle erfährt eine Phasenverschiebung ik_0n_1d und eine Absorption $-k_0k_1d$, gemäß:

$$E_{iII} = E_{tI} e^{-ik_0(n_1 - ik_1)d} = E_{tI} e^{-ik_0h}, \quad (13)$$

$$E_{rII} = E'_{rII} e^{+ik_0(n_1 - ik_1)d} = E'_{rII} e^{+ik_0h}, \quad (14)$$

wobei $h = (n_1 - ik_1)d$ ist. k_0 ist hier der Wellenzahlvektor der elektromagnetischen Welle in Luft, nicht zu verwechseln mit dem Imaginärteil k des komplexen Brechungsindex. Für die Glg. (11) und (12) kann man nun auch schreiben:

$$E_{II} = E_{tI} e^{-ik_0h} + E'_{rII} e^{+ik_0h}, \quad (15)$$

$$H_{II} = (E_{tI}e^{-ik_0h} - E'_{rII}e^{+ik_0h})\sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}}n_1. \quad (16)$$

Die letzten beiden Gleichungen können nun nach E_{tI} und E'_{rII} aufgelöst und dann in die Gleichungen (9) und (10) eingesetzt werden. Damit ergibt sich:

$$E_I = E_{II}\left[\frac{e^{ik_0h} + e^{-ik_0h}}{2}\right] + H_{II}\left[\frac{e^{ik_0h} - e^{-ik_0h}}{2\gamma_1}\right], \quad (17)$$

$$H_I = E_{II}\left[\gamma_1\frac{e^{ik_0h} - e^{-ik_0h}}{2}\right] + H_{II}\left[\frac{e^{ik_0h} + e^{-ik_0h}}{2}\right], \quad (18)$$

mit $\gamma_1 = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}}n_1$. Die beiden letzten Gleichungen können auch in Matrix-Form geschrieben werden:

$$\begin{bmatrix} E_I \\ H_I \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{e^{ik_0h} + e^{-ik_0h}}{2} & \frac{e^{ik_0h} - e^{-ik_0h}}{2\gamma_1} \\ \gamma_1\frac{e^{ik_0h} - e^{-ik_0h}}{2} & \frac{e^{ik_0h} + e^{-ik_0h}}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{II} \\ H_{II} \end{bmatrix} \quad (19)$$

oder

$$\begin{bmatrix} E_I \\ H_I \end{bmatrix} = M_I \begin{bmatrix} E_{II} \\ H_{II} \end{bmatrix}. \quad (20)$$

M_I wird dabei als charakteristische Matrix bezeichnet. Besteht die Probe aus mehreren Schichten, so können die charakteristischen Matrizen der einzelnen Schichten einfach miteinander multipliziert werden. Betrachten wir nun noch einmal die Grenzflächenbedingungen (9) und (10) so läßt sich Glg. (20), unter Verwendung von Glg. (11) auch folgendermaßen schreiben:

$$\begin{bmatrix} (E_{iI} + E_{rI}) \\ (E_{iI} - E_{rI})\gamma_0 \end{bmatrix} = M \begin{bmatrix} E_{tII} \\ E_{tII}\gamma_S \end{bmatrix}, \quad (21)$$

wobei $\gamma_0 = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}}$ und $\gamma_S = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}}n_S$ ist. Um nun einen Zusammenhang zwischen den Meßwerten der Transmission und der Reflexion zu erhalten, betrachten wir noch einmal Abb. 4. Der Meßwert der Reflexion setzt sich aus dem reflektierten Anteil normiert durch den einfallenden Anteil zusammen. Genauso setzt sich der Meßwert der Transmission aus dem an der letzten Schicht transmittierten Anteil normiert durch den einfallenden Anteil zusammen. Daraus folgt, daß $R = E_{rI}/E_{iI}$ und $T = E_{tII}/E_{iI}$ gelten muß. Multiplizieren wir Glg. (21) aus und führen die Normierung bei den dadurch erhaltenen beiden Gleichungen aus, so erhalten wir:

$$1 + R = m_{11}T + m_{12}\gamma_S T \quad (22)$$

und

$$(1 - R)\gamma_0 = m_{21}T + m_{22}\gamma_S T, \quad (23)$$

wobei m_{ij} für die einzelnen Elemente, der in Glg. (21) dargestellten Matrix steht. Die beiden letzten Gleichungen können nach R und T aufgelöst werden:

$$R = \frac{\gamma_0 m_{11} + \gamma_0 \gamma_S m_{12} - m_{21} - \gamma_S m_{22}}{\gamma_0 m_{11} + \gamma_0 \gamma_S m_{12} + m_{21} + \gamma_S m_{22}} \quad (24)$$

und

$$T = \frac{2\gamma_0}{\gamma_0 m_{11} + \gamma_0 \gamma_S m_{12} + m_{21} + \gamma_S m_{22}}. \quad (25)$$

Damit haben wir die optischen Konstanten mit den Meßwerten der Transmission und der Reflexion verknüpft. Das Modell muß allerdings noch etwas verändert werden, da es die zweite Schicht als unendlichen Halbraum behandelt, den die Strahlung nicht mehr verläßt. Die Anpassung des Modelles an den in dieser Arbeit untersuchten Fall eines absorbierenden Mediums gefolgt von einem nichtabsorbierenden Medium, läßt sich aber sehr einfach dadurch erhalten, indem man den unendlichen Halbraum durch Luft ersetzt. D.h. in den Glg. (24) und (25) ersetzt man γ_S durch γ_0 , und für die Eigenschaften des nichtabsorbierenden Mediums setzt man eine eigene Matrix an. Die charakteristische Matrix des beschriebenen Systems setzt sich dabei aus dem Produkt der Matrix des absorbierenden Mediums und der Matrix des nichtabsorbierenden Mediums zusammen und hat die Komponenten:

$$m_{11} = \left[\frac{e^{ik_0 h} + e^{-ik_0 h}}{2} \right] \cos k_0 h_S + \left[\frac{e^{ik_0 h} - e^{-ik_0 h}}{2\gamma_1} \right] i\gamma_S \sin k_0 h_S$$

$$m_{12} = \left[\frac{e^{ik_0 h} + e^{-ik_0 h}}{2\gamma_2} \right] i \sin k_0 h_S + \left[\frac{e^{ik_0 h} - e^{-ik_0 h}}{2\gamma_1} \right] \cos k_0 h_S$$

$$m_{21} = \left[\frac{e^{ik_0 h} - e^{-ik_0 h}}{2} \right] \gamma_1 \cos k_0 h_S + \left[\frac{e^{ik_0 h} + e^{-ik_0 h}}{2} \right] i\gamma_2 \sin k_0 h_S$$

$$m_{22} = \left[\frac{e^{ik_0 h} - e^{-ik_0 h}}{2\gamma_S} \right] i\gamma_1 \sin k_0 h_S + \left[\frac{e^{ik_0 h} + e^{-ik_0 h}}{2} \right] \cos k_0 h_S$$

dabei ist $h_S = n_S d_S$, stehend für die Brechzahl und die Dicke des nichtabsorbierenden Mediums. Die Glg. (24) und (25) werden zu:

$$R = \frac{\gamma_0 m_{11} + \gamma_0^2 m_{12} - m_{21} - \gamma_0 m_{22}}{\gamma_0 m_{11} + \gamma_0^2 m_{12} + m_{21} + \gamma_0 m_{22}} \quad (26)$$

$$T = \frac{2\gamma_0}{\gamma_0 m_{11} + \gamma_0^2 m_{12} + m_{21} + \gamma_0 m_{22}}. \quad (27)$$

Beide Gleichungen sind transzendente Gleichungen, die somit nicht analytisch nach n und k aufgelöst werden können. Zur Lösung des Gleichungssystems wurde ein numerisches Verfahren, das Newton-Raphson-Verfahren [16] siehe Kapitel 2.3, verwendet.

Als materialspezifische Parameter enthält dieses Modell, außer den optischen Konstanten des absorbierenden Mediums, die wir ja bestimmen wollen, die Schichtdicke d des absorbierenden Mediums, die Brechzahl n_S und die Dicke d_S des nichtabsorbierenden Mediums und λ die Wellenlänge der verwendeten Strahlung. Der Zusammenhang zwischen dem Wellenvektor und der Wellenlänge ist $k_0 = 2\pi/\lambda$.

2.2.3 Das Markov-Modell

Eine weitere Möglichkeit, ein Zweischichtsystem, bestehend aus einer absorbierenden Schicht gefolgt von einer nichtabsorbierenden Schicht, zu modellieren, wird im folgenden Markov-Modell beschrieben. Dieses Modell beruht auf einer stochastischen Methode zur Bestimmung von Übergangswahrscheinlichkeiten. In Abb. 5 ist eine Skizze der Modellvorstellung, die hinter

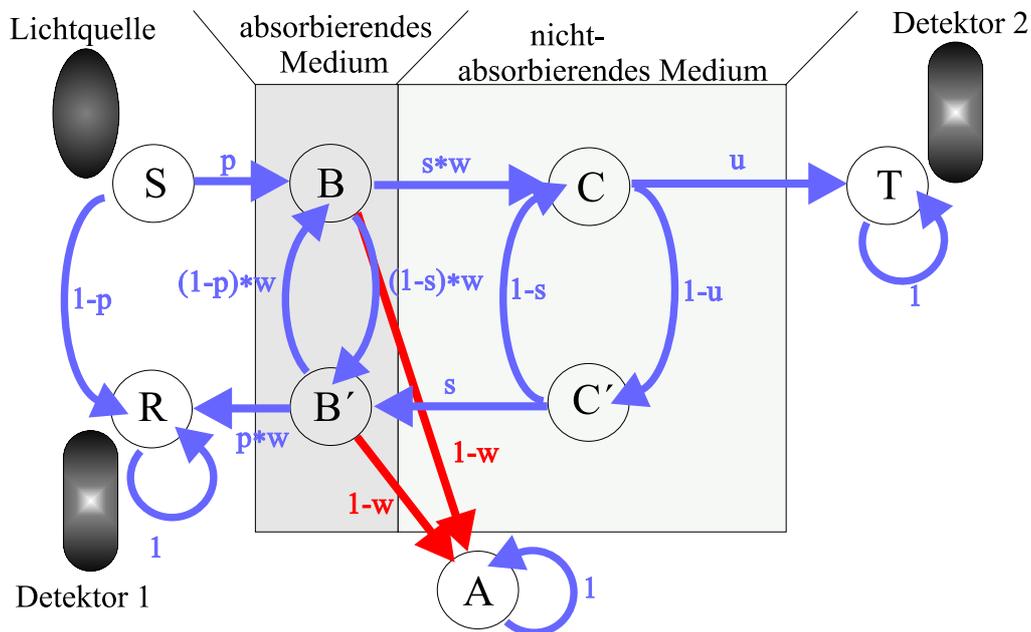


Abbildung 5: Skizze des Markov-Modelles

dem Markov-Modell steht, dargestellt. Ein grundlegender Unterschied zum

vorangegangenen Matrix-Modell ist die Behandlung der auf das System einfallenden elektromagnetischen Strahlung als Teilchen bzw. Photonen. Die in der Abb. 5 dargestellten Großbuchstaben in den Kreisen stehen für die einzelnen Zustände, in denen sich die Photonen befinden können. Die Pfeile, die manche Zustände miteinander verbinden, stellen eine Übergangsmöglichkeit von einem Zustand in einen anderen Zustand dar. Die kleinen Buchstaben bzw. auch Produkte von mehreren kleinen Buchstaben, stehen für die Wahrscheinlichkeit eines solchen Überganges.

Ausgangspunkt für die Photonen ist der Zustand S , der den Weg der Photonen von der Lichtquelle zur Grenzschicht I beschreibt. An dieser Grenzschicht können die Photonen entweder die Grenzschicht mit der Wahrscheinlichkeit p durchdringen oder an ihr mit der Wahrscheinlichkeit $(1 - p)$ reflektiert werden. Die Summe von allen Übergangswahrscheinlichkeiten, die von einem Zustand ausgehen, muß immer eins sein, da Photonenerhaltung gewährleistet sein muß. Ist das Photon mit der Wahrscheinlichkeit $(1 - p)$ reflektiert worden, befindet es sich danach in dem Zustand R , der den Weg des Photons von der Grenzschicht I in Richtung des Detektors D1 beschreibt. Von diesem Zustand gibt es keine Möglichkeit in einen anderen Zustand überzugehen. Das Photon wird detektiert. Ist das Photon jedoch von dem Zustand S mit der Wahrscheinlichkeit p in den Zustand B , der den Weg des Photons von Grenzschicht I in dem absorbierenden Medium zu Grenzschicht II beschreibt, übergegangen, so kann das Photon von diesem Zustand wiederum in drei angrenzende Zustände übergehen. Zum Einen kann das Photon auf dem Weg von Grenzschicht I zu Grenzschicht II mit der Wahrscheinlichkeit $(1 - w)$ absorbiert werden, d.h. in den Zustand A übergehen. Diesen Zustand kann das Photon genau wie Zustand R nicht mehr verlassen. Das Photon geht über in Wärmeenergie, die nicht detektiert wird. Mit der Gegenwahrscheinlichkeit w , nämlich daß das Photon nicht absorbiert wird, multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit s , welches die Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß das Photon die Grenzschicht II durchdringt, kann es von dem Zustand B in den Zustand C , der den Weg des Photons im nichtabsorbierenden Medium von Grenzschicht II zu Grenzschicht III beschreibt, übergehen. Andererseits kann das Photon auch mit der Wahrscheinlichkeit $(1 - s)w$ von dem Zustand B aus nicht absorbiert und an der Grenzschicht II reflektiert werden und damit in den Zustand B' übergehen, der den Weg des Photons im absorbierenden Medium von Grenzschicht II zur Grenzschicht I beschreibt. Von dem Zustand B' aus kann das Photon mit der gleichen Wahrscheinlichkeit $(1 - w)$ wie im Zustand B , absorbiert werden, d.h. in Zustand A übergehen. Außerdem hat es die Möglichkeit von B' mit der Wahrscheinlichkeit pw nicht absorbiert zu werden und die Grenzschicht I zu durchdringen, was für das Photon bedeutet, daß es in den Zustand R übergeht. Die letzte

verbleibende Möglichkeit, für das Photon vom Zustand B' aus in einen anderen Zustand überzugehen, ist, daß es mit der Wahrscheinlichkeit $(1-p)w$ nicht absorbiert und an der Grenzschicht I reflektiert wird. Damit befindet es sich wieder in Zustand B , in welchem es die schon beschriebenen drei Übergangsmöglichkeiten hat. Betrachten wir nun wieder den Zustand C , der ja den Weg des Photons im nichtabsorbierenden Medium von Grenzschicht II zu Grenzschicht III beschreibt, so kann es von diesem Zustand mit der Wahrscheinlichkeit u die Grenzschicht III durchdringen und in den Zustand T übergehen, der den Weg des Photons von Grenzschicht III in Richtung Detektor D2 beschreibt. Auch hier gibt es genau wie in Zustand R und A keine weiteren Übergangsmöglichkeiten mehr. Das Photon wird detektiert. Mit der Gegenwahrscheinlichkeit $(1-u)$ kann es jedoch auch an der Grenzschicht III reflektiert und somit von Zustand C in den Zustand C' , der den Weg des Photons von Grenzschicht III zu Grenzschicht II beschreibt, übergehen. Von diesem Zustand aus kann es mit der Wahrscheinlichkeit $(1-s)$ an der Grenzschicht II reflektiert werden und damit in den Zustand C zurückkehren oder mit der Wahrscheinlichkeit s die Grenzschicht II durchdringen und in den Zustand B' übergehen. Damit sind alle möglichen Wege, die das Photon ausgehend von der Lichtquelle zu einer der beiden Detektoren zurücklegt beschrieben.

Es sei nun $\phi_T(X)$ die Wahrscheinlichkeit von einem beliebigen Zustand X in den Zustand T zu kommen. Entsprechend sei $\psi_R(X)$ die Wahrscheinlichkeit von einem beliebigen Zustand X in den Zustand R zu kommen. Es seien X und Z beliebige Zustände des beschriebenen Systems. Y_i seien alle Zustände, die von X direkt erreichbar sind. Nach der Theorie der Markov-Ketten [17] ist die Wahrscheinlichkeit von Zustand X in den Zustand Z zu gelangen gleich dem Produkt der Wahrscheinlichkeit von Zustand X in einen angrenzenden Zustand Y_i zu gelangen mit der Wahrscheinlichkeit von Zustand Y_i nach Zustand Z zu gelangen, summiert über alle angrenzenden Zustände Y_i . Beispielsweise ist $\phi_T(S)$ die Wahrscheinlichkeit von Zustand S in Zustand T zu gelangen, gleich der Wahrscheinlichkeit p von Zustand S nach Zustand B zu gelangen multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit $\phi_T(B)$, welches die Wahrscheinlichkeit ist, von B nach T zu gelangen, addiert mit dem Produkt der Wahrscheinlichkeit $(1-p)$, von Zustand S in Zustand R zu gelangen, mit der Wahrscheinlichkeit $\phi_T(B)$ von Zustand R in Zustand T zu gelangen. D.h. $\phi_T(S) = p\phi_T(B) + (1-p)\phi_T(R)$, da die Wahrscheinlichkeit $\phi_T(R) = 0$ ist kann man auch $\phi_T(S) = p\phi_T(B)$ schreiben. Daraus ergeben sich die folgenden Gleichungen:

$$\begin{aligned}\phi_T(R) &= 0 \\ \phi_T(A) &= 0\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\psi_R(R) &= 1 \\ \psi_R(A) &= 0\end{aligned}$$

$$\phi_T(T) = 1$$

$$\psi_R(T) = 0$$

$$\phi_T(S) = p\phi_T(B)$$

$$\psi_R(S) = 1 - p + p\psi_R(B)$$

$$\phi_T(B) = sw\phi_T(C) + (1 - s)w\phi_T(B')$$

$$\phi_T(B') = (1 - p)w\phi_T(B)$$

$$\phi_T(C) = u + (1 - u)\phi_T(C')$$

$$\phi_T(C') = (1 - s)\phi_T(C) + s\phi_T(B')$$

$$\psi_R(B) = (1 - s)w\psi_R(B') + sw\psi_R(C)$$

$$\psi_R(B') = pw + (1 - p)w\psi_R(B)$$

$$\psi_R(C) = (1 - u)\psi_R(C')$$

$$\psi_R(C') = s\psi_R(B') + (1 - s)\psi_R(B).$$

Die Werte der ersten drei Gleichungen der beiden Spalten für die Zustände R , A und T wurden bei den jeweils folgenden 5 Gleichungen der Einfachheit halber gleich eingesetzt. Somit haben wir ein Gleichungssystem von 10 Gleichungen mit 14 unbekanntem. Die Zahl der vier unbekanntem Übergangswahrscheinlichkeiten p , s , u und w läßt sich durch das durch die Fresnel'schen Gleichungen (7) und (8) bekannte Verhalten der Photonen an den einzelnen Grenzschichten, auf zwei unbekanntem Größen reduzieren, wenn man die Brechzahl n_s des nichtabsorbierenden Mediums als bekannt annimmt:

$$1 - p = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2}, \quad (28)$$

$$1 - s = \frac{(n - n_s)^2 + k^2}{n + n_s)^2 + k^2}, \quad (29)$$

$$1 - u = \frac{(n_s - 1)^2}{(n_s + 1)^2}, \quad (30)$$

$$w = e^{-\frac{4\pi k}{\lambda}d}. \quad (31)$$

$(1 - p)$ entspricht dabei dem Reflexionsvermögen an der Grenzschicht I, $(1 - s)$ dem Reflexionsvermögen an der Grenzschicht II und $(1 - u)$ dem Reflexionsvermögen an der Grenzschicht III. $(1 - w)$ ist der Anteil der Photonen, der durch die Absorbition verloren geht. Zwei weitere Unbekanntem lassen sich durch die Meßwerte der Transmission $T = \phi_T(S)$ und der Reflexion $R = \psi_R(S)$ eliminieren. Damit haben wir das System der 10 Gleichungen auf zehn unbekanntem reduziert. Es lassen sich nun wieder zwei Bestimmungsgleichungen finden, die nur noch von n und k abhängen (siehe Anhang A). Diese beiden Gleichungen sind aber wieder aufgrund ihrer Transzendenz nicht analytisch nach n und k auflösbar, so daß wir auch hier wieder das Newton-Raphson-Verfahren anwenden mußten. Aus diesem Grund wird im nächsten Kapitel das Newton-Raphson-Verfahren näher erläutert.

2.3 Das Newton-Raphson-Verfahren

In diesem Kapitel wird kurz das numerische Verfahren zur Auflösung eines nichtlinearen zweidimensionalen Gleichungssystems nach seinen zwei Variablen erklärt [16].

Es seien $T(n, k)$ und $R(n, k)$ die nichtlinearen Funktionen, abhängig von den beiden Variablen n und k . Das Newton-Raphson-Verfahren basiert auf der iterativen Nullstellensuche eines N -dimensionalen Gleichungssystems mit N -Variablen:

$$f_i(x_1, x_2, \dots, x_N) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (32)$$

In unmittelbarer Umgebung des Lösungsvektors \vec{x} lassen sich die Funktionen f_i in Taylorreihen entwickeln:

$$f_i(\vec{x}) = 0 \approx f_i(\vec{x} + \delta\vec{x}) = f_i(\vec{x}) + \sum_{j=1}^N \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \delta x_j + O(\delta\vec{x}^2). \quad (33)$$

Vernachlässigt man die Terme quadratischer und höherer Ordnung, so erhält man ein lineares Gleichungssystem, daß mit $\delta\vec{x}$ gleichmäßig und schrittweise seiner Lösung näher gebracht wird. In vektorieller Schreibweise lautet Glg. (33):

$$0 = \vec{f}(\vec{x}) + \tilde{J} \delta\vec{x}. \quad (34)$$

Hierbei ist \tilde{J} eine Matrix, die als Elemente die partiellen Ableitungen der Komponenten der Funktion \vec{f} nach den Komponenten der Variablen \vec{x} enthält:

$$\tilde{J} = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial x_N} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial f_N}{\partial x_1} & \frac{\partial f_N}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_N}{\partial x_N} \end{bmatrix}.$$

Falls die Matrix \tilde{J} nicht singular ist, kann die Glg. (34) nach $\delta\vec{x}$ aufgelöst werden:

$$\delta\vec{x} = -\tilde{J}^{-1} \vec{f}(\vec{x}). \quad (35)$$

\tilde{J}^{-1} steht für die inverse Matrix von \tilde{J} . Schreiben wir nun für $\delta\vec{x} = \vec{x}_{neu} - \vec{x}_{alt}$, so ergibt sich für Glg. (35):

$$\vec{x}_{neu} = \vec{x}_{alt} - \tilde{J}^{-1} \vec{f}(\vec{x}). \quad (36)$$

An dieser Stelle übertragen wir das allgemein für die Dimension N hergeleitete Verfahren auf unseren zweidimensionalen Fall, mit:

$$\vec{f} = \begin{pmatrix} T(n, k) - T_m \\ R(n, k) - R_m \end{pmatrix}$$

und

$$\vec{x} = \begin{pmatrix} n \\ k \end{pmatrix},$$

wobei $T(n, k)$ und $R(n, k)$ den Gleichungen (26) und (27) für das Matrix-Modell oder den Gleichungen aus Anhang A für das Markov-Modell entsprechen und T_m und R_m die Meßwerte für die Transmission und die Reflexion sind. Letztlich ergibt sich mit Hilfe der Glg. (36) und dem Index p der Iteration:

$$\begin{pmatrix} n_{p+1} \\ k_{p+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n_p \\ k_p \end{pmatrix} - \tilde{J}^{-1} \begin{pmatrix} T(n, k) - T_m \\ R(n, k) - R_m \end{pmatrix}. \quad (37)$$

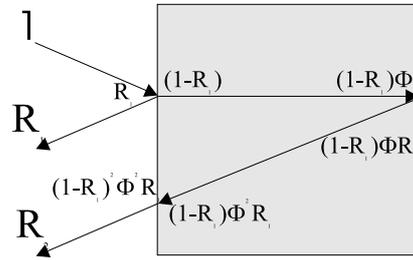
Die Berechnung der Gleichung (37) wurde mit Hilfe eines Rechners durchgeführt. Dazu war die Angabe von Startwerten für n und k für die Iteration notwendig.

2.4 Vergleich der Leitfähigkeitsmodelle

Nachdem wir nun insgesamt drei verschiedene Modelle zur Berechnung der optischen Leitfähigkeit aus den Meßwerten der Transmission und der Reflexion, kennengelernt haben, stellt sich nun die Frage, welches dieser Modelle der Realität am Nächsten kommt. Das einfache Modell (Kapitel 2.2.1), daß ja nur eine erste Näherung sein sollte, ist sicherlich das ungenaueste Modell, da die Reflexion an der Rückseite der Probe vernachlässigt wird. Dies gilt insbesondere bei sehr schwach absorbierenden Materialien. Betrachten wir zuerst einen Einschichtfall in Abb. 6. Die folgende Berechnung zeigt, wie groß der Anteil der Reflexion an der Rückseite der Einfachschicht ist:

$$R_2 = (1 - R_1)^2 \Phi^2 R_1, \quad (38)$$

mit $\Phi = e^{-\frac{4\pi kd}{\lambda}}$ für die Absorption, die beim einmaligen Durchlaufen der

Abbildung 6: Skizze der Reflexionsanteile R_n für den Fall einer einzelnen Schicht

Schicht auftritt. R_1 ist nach Glg. (7) die Reflexion an der Vorderseite der Einfachschicht, die bei dem einfachen Modell die Gesamtreflexion darstellt. R_2 ist der Anteil der Reflexion an der Rückseite der Einfachschicht, der wieder vorne austritt. Betrachten wir nun die drei Fälle, keine Absorption ($k=0$), schwache Absorption ($k=0.1$) und starke Absorption ($k=1$), bei gleichbleibender Brechzahl des Materials, so sehen wir, daß der Fehler in der Reflexion des einfachen Modells, für den Fall keiner Absorption am größten ist. Setzen wir für $n = 2.5$, $\lambda = 3 \mu\text{m}$ und $d = 0.1 \mu\text{m}$ an, so erhalten wir R_1 aus Glg. (7) und R_2 aus Glg. (38): Aus Tabelle 1 ist zu sehen,

k	0	0.1	1
R_1	18.4%	18.4%	24.5%
R_2	12.2%	11.3%	6.1%
$\frac{R_2}{R_1+R_2}$	39.9%	38%	19.9%

Tabelle 1: Reflexionsanteile für den Fall einer einzelnen Schicht

daß der Fehler in der Reflexion bei zunehmender Absorption kleiner wird. Beim Matrix- und beim Markov-Modell (siehe Kapitel 2.2) werden die Vielfachreflexionen vollständig berücksichtigt. Im Matrix-Modell ist zusätzlich noch das Auftreten von Interferenzen enthalten. Dieses Modell benutzt die Welleneigenschaft der elektromagnetischen Strahlung, um die physikalischen Vorgänge an den Grenzschichten der Probe zu beschreiben. In Abhängigkeit von der Wellenlänge der Strahlung und der Schichtdicke der Probe, bildet sich die Interferenzstruktur aus. D.h. die Interferenz macht sich mit monoton ändernder Wellenlänge in einer periodischen Schwankung der Transmission und der Reflexion bemerkbar, ohne das sich die optischen Konstanten der Probe ändern. Die Interferenzbedingung für konstruktive Überlagerung einer z.B. an der Vorderseite der Probe ankommenden Welle mit einer Welle,

die an der Rückseite der Probe reflektiert wurde, ist:

$$2nd = m_1 \lambda_1. \quad (39)$$

D.h. die doppelte optische Weglänge $2nd$ der Schicht mit der Dicke d muß ein ganzzahliges Vielfaches m_1 der Wellenlänge λ_1 sein. Für die nächst kleinere Wellenlänge λ_2 , bei der in diese optische Weglänge genau ein Wellenzug mehr eingeht, muß gelten:

$$2nd = (m_1 + 1) \lambda_2. \quad (40)$$

Zusätzlich führen wir die Bezeichnung $\Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda_2$ ein. Durch ineinander Einsetzen und Auflösen nach $\Delta\lambda$ erhalten wir für den spektralen Abstand zweier Maxima:

$$\Delta\lambda = \lambda_1 - \frac{2nd}{\frac{2nd}{\lambda_1} + 1}. \quad (41)$$

Nehmen wir nun für unsere Proben charakteristische Parameter (siehe Kapitel 3.3) an, z.B. für die Brechzahl $n = 2.2$ und die Dicke $d = 1$ mm des Substrates, so erhalten wir, bei einer Wellenlänge von $\lambda = 3000$ nm, einen spektralen Abstand der Maxima von $\Delta\lambda = 2$ nm. Die charakteristischen Werte der Brechzahl $n = 2.5$ und der Dicke $d = 200$ nm für den Film, bei der gleichen Wellenlänge, ergeben einen spektralen Abstand der Maxima von $\Delta\lambda = 2250$ nm. Die Interferenzstruktur, die durch den Film hervorgerufen wird, ist aufgrund des eingeschränkten Meßbereiches des Spektrometers, das einen Spektralbereich von $3 \mu\text{m}$ bis $0.2 \mu\text{m}$ abdeckt, nicht zu erkennen. Im weiteren setzt das Auftreten einer solchen Interferenzstruktur eine hohe Qualität der Schichten voraus. Geringe Variationen in der Schichtdicke oder der Planparallelität der Vorder- und Rückseite können die Interferenzstruktur vollständig unterdrücken¹. Die Interferenzstruktur, die durch das Substrat hervorgerufen wird, kann mit dem verwendeten Gitterspektrometer nicht aufgelöst werden. Im Wellenlängenbereich um 3000 nm muß mindestens eine spektrale Bandbreite von 10 nm verwendet werden, um ein ausreichendes Signal/Rausch-Verhältnis zu erhalten. Zu kleineren Wellenlängen hin verbessert sich das Signal/Rauschverhältnis, jedoch verringert sich der Abstand der Maxima der Interferenzstruktur auch mit abnehmender Wellenlänge, so daß über den ganzen zur Verfügung stehenden Meßbereich ein nicht ausreichendes Auflösungsvermögen des Spektrometers zur Aufnahme der Interferenzstruktur des Substrates vorliegt. Allerdings ist es ohnehin

¹Auf die Oberflächenqualität der in dieser Arbeit verwendeten Proben, wird in dem Kapitel 4 eingegangen.

fraglich, ob die Planparallelität der Substratflächen für die Interferenzbedingung ausreichend ist, da sich eine Verkipfung der Vorder- zur Rückseite umso störender bemerkbar macht, desto mehr Wellenzüge die optische Weglänge erfüllen. Das Fazit dieser Betrachtungen ist jedenfalls, daß keinerlei Interferenzstrukturen in den Messungen beobachtbar sind. Das Matrix-Modell erwartet jedoch solche Interferenzstrukturen in den Messungen vorzufinden. Sind diese in der Messung nicht vorhanden, so schlägt sich dieses in einer Modulation in den optischen Konstanten nieder, die die fehlende Struktur in den Meßwerten gerade kompensiert. Für das numerische Verfahren zur Bestimmung der optischen Konstanten hat dies jedoch zur Folge, daß es in gewissen Bereichen nicht mehr konvergiert. Aus diesem Grund ist das Markov-Modell dem Matrix-Modell vorzuziehen.

Die in dieser Arbeit verwendeten Daten von M. Grüninger [9], wurden mit Hilfe eines Modelles [18] berechnet, daß auch Vielfachreflexionen ohne Phasenbeziehungen, d.h. keine Interferenzen, die durch Vielfachreflexion zustande kommen, berücksichtigt. In diesem Modell wurde die Grenzwertbildung unendlicher Reihen ausgenutzt. Dieses Modell wurde allerdings nur für Einkristalle, also Einschichtfälle entwickelt. Das Markov-Modell läßt sich aber in einfacher Weise auf einen Einschichtfall reduzieren. Setzt man die Brechzahl des Substrates auf $n_2 = 1$, so hat man Luft als Substrat ersetzt, was einem Einschichtfall gleichkommt. Die folgende Abbildung 7 zeigt einen Vergleich zwischen dem Modell von M. Grueninger, dem Markov-Modell und dem einfachen Modell. Hierzu wurden fiktive Transmissions-, Reflexions-,

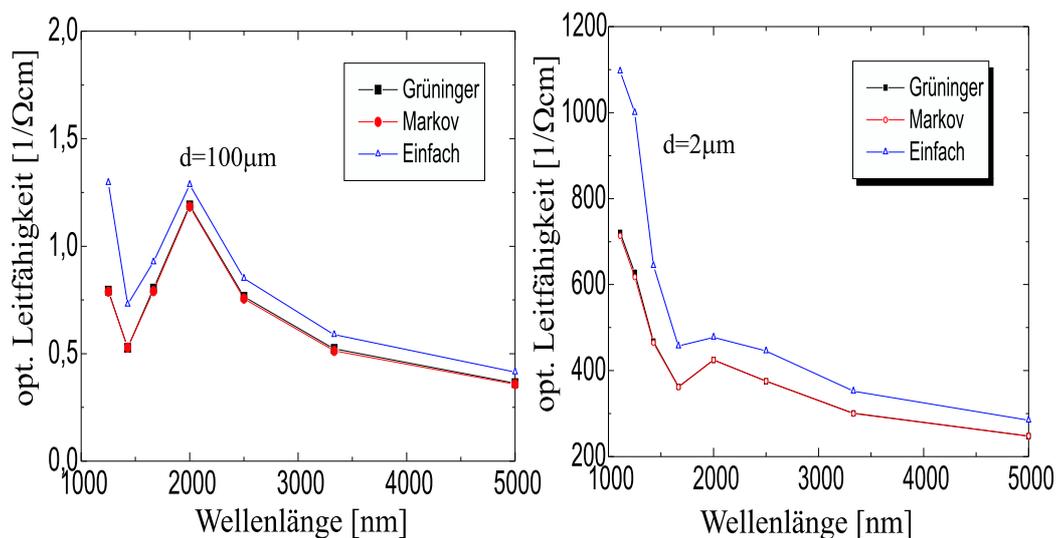


Abbildung 7: Vergleich zwischen verschiedenen Leitfähigkeitsmodellen

Schichtdicken- und Wellenlängenwerte angenommen. Wie die Abbildung 7 zeigt, stimmen die beiden Modelle, die Vielfachreflexionen berücksichtigen, sowohl für hohe als auch für niedrige Leitfähigkeiten gut überein. Die erhöhte Leitfähigkeit des einfachen Modelles läßt sich hauptsächlich auf die fehlende Reflexion R_2 (siehe Abb. 6) an der Probenrückseite zurückführen. In diesem Modell ist die Transmission, für gegebene optische Konstanten, immer größer als in den beiden anderen Modellen. Um auf dieselben Transmissionswerte wie die beiden anderen Modelle zu kommen, muß das Modell entweder die Reflexion an der ersten Grenzfläche durch die Brechzahl n oder die Absorption in der Schicht durch den Absorptionskoeffizienten k erhöhen. Beides hat einen Anstieg der optische Leitfähigkeit aus Glg. (6) zur Folge.

2.5 Das Halbleiter-Supraleitersystem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

Bei dem System $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ handelt es sich um einen der wohl am meisten untersuchten Hochtemperatursupraleiter. Die Verbindung wird auch häufig nur mit YBCO bezeichnet. Der Sauerstoffgehalt kann in diesem Material im Bereich $0 < x < 1$ variieren. Für $x < 0.4$ ist dieses Material ein halbleitender bis isolierender Antiferromagnet [19]. Die Kristallstruktur des isolierenden Idealfalles $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ ist in der Abb. 8b dargestellt [20]. Hierbei handelt

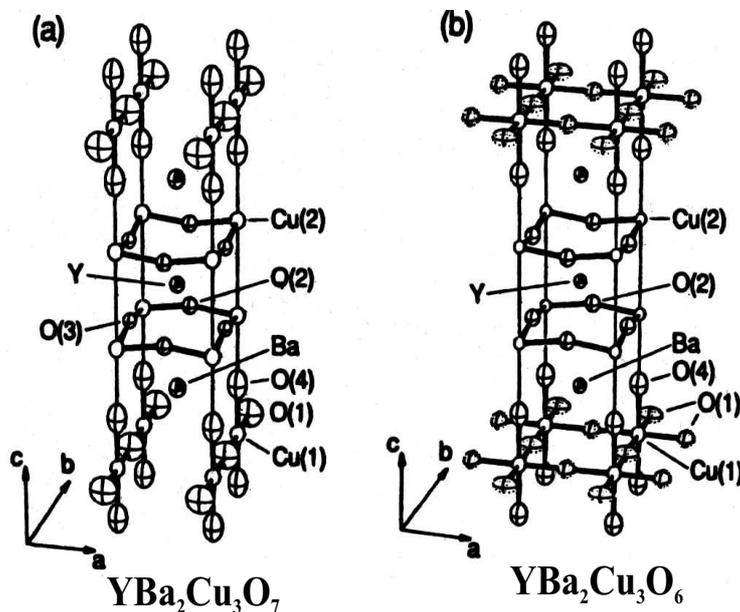


Abbildung 8: Kristallstruktur der beiden Grenzfälle von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (Auszug aus [20])

es sich um einen Kristall mit tetragonaler Struktur der Punktgruppe D_{4h} . Im Bereich um $x \simeq 0.4$ zeigt das System einen Phasenübergang vom halbleitend-isolierendem Verhalten zu metallisch-supraleitendem Verhalten. Gleichzeitig ändert das Material seine Kristallstruktur zu einer orthorombischen Struktur der Punktgruppe D_{2h} , die in Abb. 8a für den voll mit Sauerstoff beladenen Idealfall $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}$ dargestellt ist. Die Sprungtemperatur nimmt in diesem Bereich mit zunehmendem Sauerstoffgehalt, wie in Abb. 9 gezeigt ist, zu [21]. Die maximale Sprungtemperatur liegt bei einer Sauerstoffkonzentration

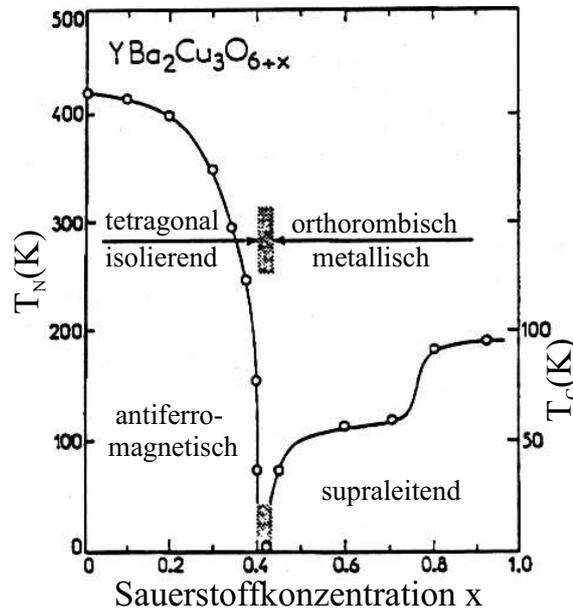


Abbildung 9: Phasendiagramm von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (Auszug aus [21])

von etwa $x = 0.95$ bei $T_c \simeq 92$ K. Im halbleitend-isolierenden Bereich ist die Néeltemperatur T_N , oberhalb welcher der Kristall seine antiferromagnetische Ordnung verliert, dargestellt.

Die orthorombische Verzerrung des vorher tetragonalen Kristalles, wird durch die ausschließlich auf den O(1)-Plätzen eingebauten Sauerstoffatome bewirkt. Die O(1)-Plätze in a-Richtung bleiben dabei unbesetzt. Es kommt dabei zu der Bildung der sogenannten Kupferoxid-Ketten entlang der Kristallographischen b-Achse. Außer diesen Kupferoxid-Ketten besitzt das System zwei Kupferoxid-Ebenen, die charakteristisch für alle Hochtemperatursupraleiter sind. Diese Kupferoxidebenen bleiben bei der Variation des Sauerstoffgehaltes unberührt.

2.6 Erzeugung freier Ladungsträger durch Sauerstoff-dotierung

Im folgenden Abschnitt soll eine Modellvorstellung für den Dotierungsmechanismus durch den Einbau von Sauerstoffatomen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ gegeben werden.

Wie im vorangegangenen Abschnitt bereits diskutiert, findet der Sauerstoffeinbau ausschließlich auf den O(1)-Plätzen statt. Bei freien O(1)-Plätzen sind die benachbarten Cu(1)-Ionen einfach positiv geladen [22]. Ein auf ein Kettenplatz eingebautes Sauerstoffatom benötigt zwei Elektronen zur Absättigung seiner chemischen Bindungen. Diese erhält es von seinen benachbarten Cu(1)-Ionen, die damit beide in den zweifach positiv geladenen Zustand übergehen. Die Ladungsbilanz im restlichen Kristall bleibt dabei unverändert. Erst wenn ein weiteres Sauerstoffatom auf einen Kettenplatz eingebaut wird, dessen benachbartes Cu(1)-Ion schon einen Sauerstoffnachbarn hat, erfolgt eine Dotierung, denn das neue Sauerstoffatom kann nur noch das Elektron eines Cu(1)-Nachbarn zur Sättigung seiner chemischen Bindung heranziehen. Das zweite Elektron verteilt sich als Ladungsdefizit über den ganzen Kristall. Die Vorstellung ist, daß der Kristall damit p-dotiert ist. Damit ist einzusehen, daß sich bei Bildung langer Ketten die Dotierung mit freien Ladungsträgern, im Vergleich zu kürzeren Ketten, erhöht. Im volloxidierten Zustand $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}$ sind alle Kettenplätze besetzt. Der Kristall ist damit auch maximal dotiert. Im entgegengesetzten Fall führt eine schwache Beladung mit Sauerstoff noch nicht zwangsläufig zu einer Dotierung mit freien Ladungsträgern. Erst bei einer Anordnung in längere Kettenstücke macht sich die Beladung mit Sauerstoff in der Dichte der freien Ladungsträger bemerkbar. Zusammenfassend kann man nun noch einmal sagen, daß sich die Anzahl der freien Ladungsträger mit zunehmendem Sauerstoffgehalt in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ erhöht. Den Einfluß freier Ladungsträger auf die optische Leitfähigkeit erklärt das im folgenden Kapitel beschriebene klassische Drude-Lorentz-Modell [23].

2.7 Das Drude-Lorentz-Modell

Das klassische Drude-Lorentz-Modell ist ein mikroskopisches Modell, das die Wirkung elektromagnetischer Strahlung auf einen mittleren Ladungsträger, stellvertretend für die Gesamtheit im Festkörper, beschreibt [23]. Dieses Modell teilt die Dielektrische Funktion in einen Anteil, der durch die freien Ladungsträger und einen Anteil, der durch die gebundenen Ladungsträger erzeugt wird:

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = 1 + \chi_{frei} + \chi_{gebunden}. \quad (42)$$

Die Dielektrische Funktion ist hier eine komplexe Größe. Grundlegend für das Modell ist die Annahme, daß sich der Festkörper aus einer Anzahl gedämpfter harmonischer Oszillatoren zusammensetzt. Die gebundenen Ladungsträger haben eine Rückstellkraft und damit eine Eigenfrequenz mit der sie schwingen. Die freien Ladungsträger haben keine Rückstellkraft, womit ihre Eigenfrequenz $\omega_0 = 0$ ist. Aus diesem Grund schwingt der freie Ladungsträger um 180° phasenverschoben zu dem gebundenen, was die Absorption oder das negative Vorzeichen in der folgenden Gleichung erklärt:

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma} + \sum_{i=1}^n \frac{\omega_i^2}{\omega_{0i}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_i}. \quad (43)$$

Dabei ist ω_p die Plasmafrequenz:

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \quad (44)$$

und ω_i die Oszillatorstärke:

$$\omega_i^2 = \frac{N_i e^2}{\epsilon_0 m_i}. \quad (45)$$

N , m und Γ sind die Ladungsträgerdichte, die Masse und die Dämpfung der freien Ladungsträger. N_i , m_i , ω_{0i} und Γ_i sind die Ladungsträgerdichte, die Masse, die Resonanzfrequenz und die Dämpfung des i -ten gebundenen Ladungsträgers. Über den Zusammenhang der Dielektrischen Funktion mit der komplexen Leitfähigkeit $\tilde{\sigma}(\omega) = -i\omega\epsilon_0(\tilde{\epsilon}(\omega) - 1)$ ergibt sich für den Realteil der optischen Leitfähigkeit:

$$\sigma(\omega) = \frac{\epsilon_0 \omega_p^2 \Gamma}{\omega^2 + \Gamma^2} + \sum_{i=1}^n \frac{\omega^2 \epsilon_0 \omega_i^2 \Gamma_i}{(\omega_{0i}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_i^2}. \quad (46)$$

Mit Glg. (46) ist damit der Zusammenhang der freien Ladungsträger und der in dieser Arbeit betrachteten optischen Leitfähigkeit gegeben. Das Inverse der Dämpfung Γ kann auch als die Stoßzeit τ zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zusammenstößen eines freien Ladungsträgers mit beliebigen anderen freien Ladungsträgern angesehen werden. Dabei ist leicht einzusehen, das diese Stoßzeit von der Anzahl der freien Ladungsträger abhängig ist. Aus diesem Grunde ist die optische Leitfähigkeit nicht einfach nur proportional zur Anzahl der freien Ladungsträger.

3 Das Meßverfahren

3.1 Die Apparatur

Als Meßinstrument für das Analyse-Verfahren wurde in dieser Arbeit ein zwölf Jahre altes Gitterspektrometer (Cary 2300) von der Firma Varian verwendet. Das Spektrometer hat einen Spektralbereich von $\lambda = 3152 - 185$ nm. Für den infraroten und sichtbaren Bereich verwendet das Spektrometer als Lichtquelle eine Wolfram-Halogen-Lampe ($\lambda = 3152 - 340$ nm). Im Ultraviolett wird dann auf eine Deuteriumlampe gewechselt. Zur Detektion der Strahlung wird im Infraroten ein Germaniumdetektor ($\lambda = 3152 - 800$ nm), im Sichtbaren und im Ultraviolett ein Photomultiplier verwendet. Die Meßdaten des Spektrometers stehen an einem IEEE-Bus im ASCII-Format zur Verfügung. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Programm zur Steuerung und zum Auslesen des Spektrometers mit Hilfe eines Rechners in der Programmiersprache C++ geschrieben.

In Gitterspektrometern wird die winkelabhängige Beugungsbedingung zum Aufspalten der Strahlung in seine verschiedenen Wellenlängen verwendet. Die Abb. 10 zeigt ein Schema des Strahlenganges im Spektrometer, auf den im folgenden etwas näher eingegangen werden soll.

Die Strahlung wird ausgehend von der Wolfram-Halogen-Lampe bzw. von der Deuteriumlampe über die Spiegel E1, E2 und E3 durch einen Farbfilter und eine Sammellinse parallel auf den Spalt S1 gebracht. Der Spalt S1 dient dabei als Blende zur optimalen Ausleuchtung des darauffolgenden Hohlspiegels E5. Dieser fokussiert den Strahl auf das Gitter E6, daß die Strahlung winkelabhängig in seine Wellenlängen aufspaltet. Der darauffolgende Hohlspiegel E7 parallelisiert den Strahl und bringt diesen auf den Spalt S2. Dieser dient wieder als Blende zur optimalen Beleuchtung des Spiegels E8, auf den die Spiegel E9 und E10 folgen. Nach E10 folgt wieder ein Spalt S3, der zur optimalen Beleuchtung des Hohlspiegels E5 dient. Dieser fokussiert den Strahl ein zweites Mal auf das Gitter. Von dem darauffolgenden Hohlspiegel E7 gelangt der Strahl, nun wieder parallel, auf den Spalt S4. Dieser Spalt dient wieder als Blende. Seine Breite ist ausschlaggebend für die spektrale Bandbreite der Strahlung mit der letztendlich gemessen wird. Deshalb ist die Breite des Spaltes S4 variabel. Unter der spektralen Bandbreite versteht man die Differenz der kleinsten zur größten, den Spalt gerade noch passierenden, Wellenlänge. Eine Verkleinerung der spektralen Bandbreite hat somit einen Intensitätsverlust des Meßstrahles zur Folge. Bei einer Wellenlänge von $3 \mu\text{m}$ muß, um noch ein ausreichendes Signal/Rausch-Verhältnis zu erhalten, mindestens mit einer spektralen Bandbreite von 10 nm gearbeitet werden. Die maximale Bandbreite, die in dem Spektrometer zur Verfügung steht, ist

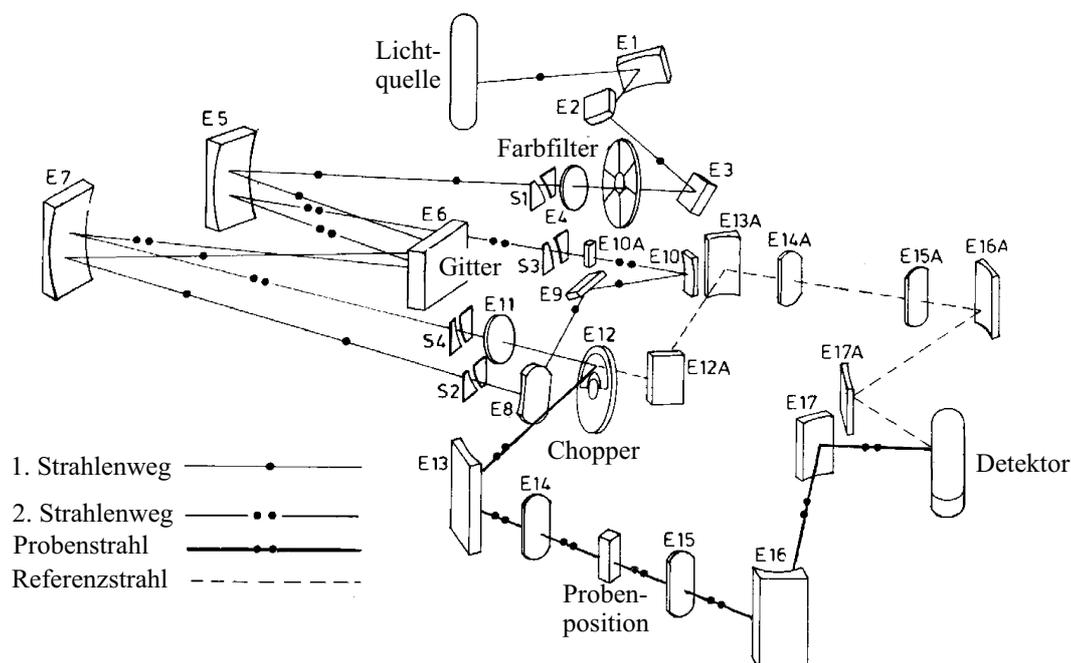


Abbildung 10: Skizze des Strahlenganges im Spektrometer

14.3 nm. Die minimale Bandbreite ist auf 0.04 nm beschränkt. Die Anordnung bis zum Spalt S4 bezeichnet man auch als Monochromator. Um dem Strahlengang weiter zu folgen, folgt nach dem Spalt S4 eine langbrennweitige Sammellinse. Nach dieser trifft der Strahl auf den zur einen Hälfte durchlässigen und zur anderen Hälfte verspiegelten Chopper E12. Dieser Chopper sorgt dafür, daß der Strahl während einer Umdrehung des Choppers zur Hälfte der Zeit auf den Spiegel E13 und zur anderen Hälfte der Zeit auf den Spiegel E12A gebracht wird. An dieser Stelle wird der im vorangegangenen monochromatisierte Lichtstrahl in den Referenz- und den Probenstrahl aufgespalten. Diese Aufspaltung in einen Referenz- und einen Probenstrahl hat den Vorteil, daß kurzzeitige Schwankungen in der Intensität der Lichtquelle herausgefiltert werden. Dies gilt aber nur für Schwankungen, deren Frequenz klein gegenüber der Chopperfrequenz ist. Das Spiegelmaterial des Coppers E12 ist identisch mit dem Material des Spiegels E12A, so daß in beiden Strahlengängen, für die Transmissionsmessungen, nahezu identische optische Komponenten verwendet werden. Im weiteren Verlauf des Probenstrahlenganges tritt der Probenstrahl ausgehend von dem Spiegel E13 durch das Fenster E14 in die Probenkammer ein. Nach der Transmission des Strahl-

les durch die Probe, tritt der Probenstrahl durch das Fenster E15 aus der Probenkammer aus und gelangt über die Spiegel E16 und E17 auf den Detektor. In gleicherweise tritt der Referenzstrahl im weiteren Verlauf des Referenzstrahlenganges ausgehend von dem Spiegel E13A durch das Fenster E14A in die Probenkammer ein und durch das Fenster E15A wieder aus der Probenkammer aus. Über die Spiegel E16A und E17A gelangt der Referenzstrahl zum selben Detektor wie der Probenstrahl.

Sowohl für die Transmissionsmessungen, als auch für die Reflexionsmessungen, wird vor der eigentlichen Messung jeweils erst eine Messung ohne Probe, eine sogenannte Basislinie, aufgenommen. Durch diese Basislinie wird die spätere Messung dann dividiert. Damit werden Intensitätsschwankungen des Strahles, die durch die optischen Komponenten des Spektrometers hervorgerufen werden, herauskorrigiert. Hierzu wird die Probe bei der Transmission aus dem Strahlengang entfernt. Man erhält damit die Transmission durch die Probe:

$$T_{Probe} = \frac{T_{Probe}^*}{T_{Basislinie}}. \quad (47)$$

Für die Reflexionsmessungen kann ein spezieller Reflexionseinsatz in die Probenkammer eingebracht werden. Dieser Reflexionseinsatz verändert nur den Verlauf des Probenstrahlenganges zwischen den Fenstern E14 und E15 (siehe Abb. 10). In Abb. 11 ist der durch den Reflexionseinsatz an dieser Stelle veränderte Strahlengang skizziert.

Der Probenstrahl tritt, wie vorher auch schon, durch das Fenster E14 in die Probenkammer ein. Danach trifft der Strahl auf eine Linse, die den Strahl fokussiert und über die Spiegel F1 und F2 auf den Hohlspiegel F3 bringt. Auch bei der Reflexionsmessung muß vor der eigentlichen Messung noch eine Referenzmessung gemacht werden, um den Einfluß der optischen Komponenten herauszufiltern. Bei der Aufnahme der Basislinie befindet sich der Spiegel F4 auf der Position X1. Der Strahl tritt nun ausgehend von Spiegel F3 durch die Probenebene, in der sich ein Fenster bzw. eine Aussparung der Größe $23 \times 34 \text{ mm}^2$ befindet, und trifft auf den Spiegel F4. Von Spiegel F4 ausgehend tritt der Strahl durch die rechte Hälfte des Fensters in der Probenebene und trifft auf den Spiegel F5. Über die folgenden Spiegel F6 und F7 gelangt der Strahl dann wieder zu Fenster E15 und folgt dann dem aus Abb. 10 bekannten Strahlengang.

Für die Messung der Probe befindet sich der Spiegel F4 auf der Position X2. Die Probe wird mit Hilfe einer Klemmfeder gegen den Rahmen des Fensters in der Probenebene gedrückt. Zu diesem Zweck sollte die Probe etwas größer als das Fenster selbst sein. An dem Strahlengang bis zu Spiegel F3 ändert sich bei der Probenmessung nichts. Nach Spiegel F3 wird der Strahl von der

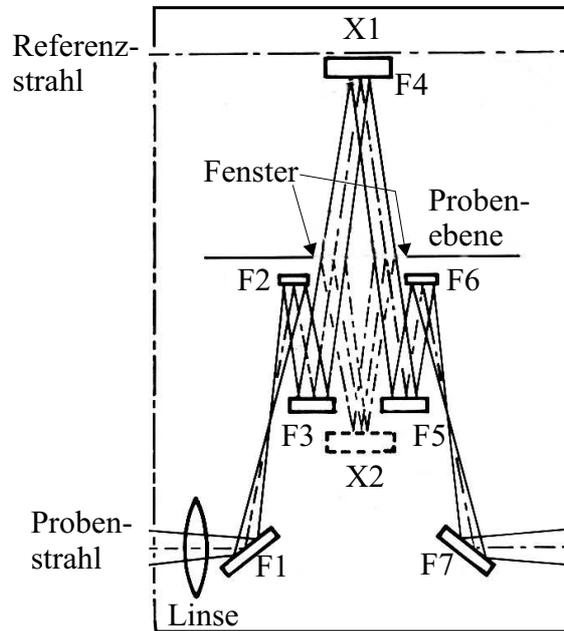


Abbildung 11: Der Reflexionseinsatz

in der Probenebene befestigten Probe reflektiert und gelangt nun auf den auf Position X2 stehenden Spiegel F4. Von Spiegel F4 aus gelangt der Strahl ein zweites Mal auf die Probe, die den Strahl dann auf Spiegel F5 reflektiert. Über die folgenden Spiegel F6 und F7 tritt der Strahl dann wieder durch Fenster E15 aus der Probenkammer aus. Der Vorteil der Variation der Position des Spiegels F4 bei der Referenz- und der Probenmessung ist, daß bei beiden Messungen die gleichen optischen Komponenten verwendet werden. Durch das zweimalige Reflektieren des Strahles an der Probe mißt man allerdings $(R^*)^2_{Probe}$. Die Reflexion einer Probe ergibt sich somit aus:

$$R_{Probe} = \sqrt{\frac{(R^*)^2_{Probe}}{R_{Basislinie}}}. \quad (48)$$

3.2 Leitfähigkeitsbestimmung an Silizium

In diesem Abschnitt geht es darum, das theoretisch aufgestellte Markov-Modell durch die Transmissions- und Reflexionsmessung an einem in der Literatur schon sehr gut charakterisierten und in einer sehr guten Reinheit

herstellbaren Material, nämlich Silizium, zu verifizieren. Dazu betrachten wir die optische Leitfähigkeit in der Umgebung der Bandlücke von zwei Siliziumwavern mit unterschiedlich hoher Dotierung.

Für das Verhalten eines Halbleiters ist im wesentlichen nur das oberste besetzte Energieband, das Valenzband, und das niedrigste freie Energieband, das Leitungsband, verantwortlich. Als Bandlücke ΔE bezeichnet man den energetischen Abstand des oberen Randes des Valenzbandes zu dem unteren Rand des Leitungsbandes. Der Zusammenhang zwischen der Energie E und der Frequenz ν elektromagnetischer Strahlung ist gegeben durch $E = h\nu$. Bestrahlt man das Material mit Photonen kleinerer Energie als der Bandlücke, so erhält man eine umso stärkere Absorption, desto mehr das Material dotiert ist. Vergrößert man die Frequenz und damit die Energie der Strahlung bis oder über die Energie der Bandlücke, so erhält man eine zusätzlich einsetzende Absorption bei der Energie ΔE . Dieses kommt in dem Markov-Modell einem Anstieg in der Leitfähigkeit gleich.

In der Halbleiterphysik wird zwischen einer direkten und einer indirekten Bandlücke unterschieden. Unter einer direkten Bandlücke versteht man das Verhalten eines Materials wie es oben beschrieben ist. Bei einer indirekten Bandlücke ist die Absorption knapp oberhalb der Bandlücke etwas geringer, als bei direkter Bandlücke. Ein Photon, das mit der Energie $\Delta E + \hbar\Omega$ auf ein Material mit indirekter Bandlücke trifft, erzeugt bei seiner Absorption drei Teilchen. Ein freies Elektron, ein freies Loch und ein Photon der Energie $\hbar\Omega$. Bei der Bandlücke von Silizium handelt es sich um

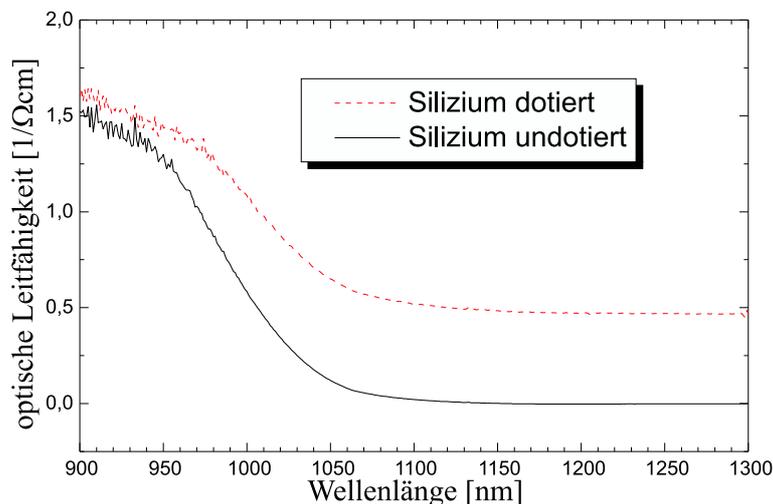


Abbildung 12: Leitfähigkeiten zweier Siliziumwaver

eine indirekte Bandlücke. In Abb. 12 ist die optische Leitfähigkeit, die aus den Messwerten der Transmission und Reflexion mit Hilfe des Markov-Modelles berechnet wurde, gegen die Wellenlänge der einfallenden Strahlung für zwei unterschiedlich dotierte Silizium-Wafer dargestellt. Man sieht, daß die Lage der Bandkante unabhängig von der Dotierung ist. Die Eigenabsorption, wie das Anregen von Elektronen über die Bandlücke auch genannt wird, setzt bei einer Wellenlänge von $\lambda = 1080$ nm ein. Dieses entspricht einer Bandlücke von $\Delta E = 1.148$ eV, welches dem Literaturwert [24] $\Delta E_{\text{Lit}} = 1.14$ eV bei Raumtemperatur $T = 300$ K, sehr nahe kommt. Wir gehen davon aus, daß in erster Näherung die Leitfähigkeit unterhalb der Bandkante der DC-Leitfähigkeit entspricht. Der als dotiertes Silizium bezeichnete Wafer hat laut Herstellerangabe [25] eine Leitfähigkeit im Bereich von $\sigma = 0.2 - 1$ [$1/\Omega\text{cm}$]. Mit einer gemessenen Leitfähigkeit an dem undotierten Siliziumwafer von $\sigma = 0.48$ [$1/\Omega\text{cm}$] kann die Herstellerangabe sehr gut reproduziert werden. Der undotierte Siliziumwafer hat laut Herstellerangabe [26] eine Leitfähigkeit von $\sigma = 10^{-4}$ [$1/\Omega\text{cm}$]. Bei genauer Betrachtung der gemessenen Leitfähigkeit des undotierten Siliziumwafers, ergibt sich ein leicht negativer Wert der Leitfähigkeit mit $\sigma = -10^{-3}$ [$1/\Omega\text{cm}$]. Dies läßt sich auf die photometrische Genauigkeit von $\pm 1\%$ des Spektrometers zurückführen. Betrachtet man die Summe aus Transmission und Reflexion, dann ist diese mit ca. 100.2 % bei 800 nm leicht überhöht. Unter Berücksichtigung der photometrischen Genauigkeit des Spektrometers kann somit nur die Aussage gemacht werden, daß die Leitfähigkeit für diesen Wafer unterhalb von $\sigma = 10^{-2}$ [$1/\Omega\text{cm}$] liegt.

3.3 Die verwendeten Proben

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Proben handelt es sich um $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Dünnschichten, die auf einkristallinen SrTiO_3 -Trägern aufgewachsen sind. Diese $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Dünnschichten wurden von Herrn Dr. G. Jakob mit Hilfe einer Sputtertechnik auf den SrTiO_3 -Substraten epitaktisch aufgewachsen. SrTiO_3 ist mit seiner kubischen Struktur als Substrat für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Dünnschichten besonders gut geeignet, da die kristallographischen Achsen von SrTiO_3 mit einer Größe von $a = b = c = 3.905$ Å [27] der kristallographischen a- und b-Achse von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, die die Werte $a = 3.823$ Å und $b = 3.886$ Å haben, sehr nahe kommen. Die bei dem Sputterprozeß verwendeten Substrate haben eine Fläche von 10×10 mm² und eine Dicke von 1 mm. Nach dem Sputterprozeß wurden die Proben teilweise mit einer Diamantsäge in kleinere Teile zerteilt, um die Anzahl der Proben zu erhöhen. Außerdem erhielt man durch die Zerteilung nahezu identische Proben, deren Oberflächenqualität und chemische Zusammensetzung gleich ist. Die Substrate der verwendeten Proben

waren alle, bis auf das Substrat der Probe r3, daß nur auf einer Seite poliert war, beidseitig poliert. Poliert bedeutet dabei, daß die Oberflächen der Substrate auf mechanischem Wege auf eine Rauigkeit von < 1 nm reduziert wurde. Alle verwendeten Dünnsfilme sind c-achsenorientiert. Die Dicke der Dünnsfilme ist mit Hilfe eines Schwingquarzes, der die Wachstumsrate des Filmes während des Sputterprozesses mißt, und der Wachstumsdauer bestimmt. Bei der Probe r3.4 handelt es sich um einen Dünnsfilm der Dicke

Probe	Filmdicke	Fläche	Substrat poliert	x nach Herstellung
r3.4	80 nm	$5 \times 5 \text{ mm}^2$	einseitig	< 0.3
r4.1	150 nm	$5 \times 5 \text{ mm}^2$	beidseitig	< 0.3
r5ann	200 nm	$10 \times 5 \text{ mm}^2$	beidseitig	< 0.3
r6b	200 nm	$10 \times 5 \text{ mm}^2$	beidseitig	$\simeq 1$

Tabelle 2: Zusammenstellung der Proben

$d = 80$ nm und einer Fläche von $5 \times 5 \text{ mm}^2$. Die Probe r3.4 ist durch Viertelung aus der Probe r3 hervorgegangen. Die Zahl hinter dem Punkt nummeriert dabei das 4. Teilstück. Das Substrat der Probe r3.4 ist nur einseitig poliert. Über die Bestimmung der c-Achsenlänge aus einer Röntgenanalyse [10] wurde die Aussage für die Sauerstoffkonzentration der Probe r3.4 mit $x \leq 0.3$ gemacht. Diese Daten sind für alle verwendeten Proben in Tabelle 2 dargestellt.

3.4 Apparaturmodifikation

Aufgrund der Größe der im Kapitel 3.3 beschriebenen und in dieser Arbeit verwendeten Proben, mußten sowohl in der Transmissions- als auch in der Reflexionsanordnung entscheidene Änderungen vorgenommen werden.

Bei der Transmissionsanordnung hat der Probenstrahl in der Probenkammer zwischen den Fenstern E14 und E15 (siehe Abb. 10) einen minimalen Durchmesser von 5 mm. Da sich die verwendeten Proben teilweise in der gleichen Größenordnung befinden, mußte, um sicher zu gehen, daß keine Strahlung an der Probe vorbei geht, mit einer Lochblende, die einen Durchmesser von $D = 4$ mm hat, gearbeitet werden. Die Lochblende wurde dazu starr in den Strahlengang auf der ursprünglichen Probenposition eingebracht. Die Aufnahme der Referenzmessung wurde mit der Lochblende aufgenommen. Bei der Probenmessung wurde die Probe hinter der Lochblende angebracht, so daß die gesamte Strahlung die durch die Lochblende fällt, die Probe durchdringt. Bei der gleichen Korrektur durch die Basislinie wie in Glg. (47), hebt

sich der Einfluß der Blende wieder heraus.

Die Variation des Reflexionseinsatzes gestaltete sich als etwas schwieriger. Da der Reflexionseinsatz auf Proben mit einer Größe von mindestens $23 \times 34 \text{ mm}^2$ ausgelegt war, mußte dieser dahingehend verändert werden. Bei der Reflexionsmessung hat der Probenstrahl in der Probenebene, siehe Abb. 11, beim ersten Durchgang durch das Fenster, einen Durchmesser von ca. 6-7 mm. In diesen ersten Teil des Fensters wurde eine Lochblende vom Durchmesser $D = 4 \text{ mm}$ mit Justiermöglichkeit in allen drei Raumrichtungen eingebracht. Zusätzlich besitzt diese Lochblende eine vertikale und horizontale Winkelverstellmöglichkeit, um den Strahlengang auf maximale Intensität im Detektor einzujustieren. Die Lochblende besitzt auf der strahlzugewandten Seite einen konischen Schliff, um mögliche Reflexionen an der geschwärzten Blende aus dem Strahlengang zu entfernen. Im zweiten Teil des Fensters wird ein Goldspiegel angebracht, der im in dieser Arbeit verwendeten Spektralbereich das höchste Reflexionsvermögen hat [28]. Das Reflexionsvermögen des Goldspiegels wurde zuvor mit dem unmodifizierten Reflexionseinsatz bestimmt. Ein Teilstück, daß von diesem Goldspiegel in der Größe der Probe abgetrennt wurde, wird nun zur Referenzmessung hinter der Lochblende angebracht. Die genaue Position der Blende im Fenster wird mittels der Verstellmöglichkeiten so gewählt, daß man die maximale Intensität am Detektor erreicht. Nach der Aufnahme der Basislinie wird der Spiegel gegen die Probe ausgetauscht, ohne die Position der Blende zu verändern. Bei der späteren Korrektur muß noch berücksichtigt werden, daß die Basislinie zusätzlich die Reflexionseigenschaften des Goldspiegelteilstückes beinhaltet. Damit ergibt sich die Reflexion der Probe:

$$R_{Probe} = \frac{R_{Probe}^*}{R_{Basislinie}} R_{Goldspiegel}, \quad (49)$$

wobei die verschiedenen R -Werte aus den oben beschriebenen Messungen mit Probe (R_{Probe}^*), mit Goldspiegel anstatt der Probe ($R_{Basislinie}$) und den beiden Messungen zur Bestimmung des Reflexionsvermögens des Goldspiegels, die in $R_{Goldspiegel}$ zusammengefaßt sind, stammen.

Um diese Modifikation des Reflexionseinsatzes zu überprüfen, wurde einmal eine Reflexionsmessung mit dem unmodifizierten Einsatz an einem großen Siliziumwaver, der das komplette Fenster in der Probenebene ausgefüllt hat, und einmal an einem Bruchstück des Wavers, das hinter der Blende des modifizierten Einsatzes angebracht wurde, durchgeführt. Wie in Abb. 13 zu sehen ist, ist die Abweichung beider Messungen im ganzen Spektralbereich kleiner als 1 %, und damit auch kleiner als die photometrische Genauigkeit. Die modifizierte Transmissions- und Reflexionsanordnung wurde bei allen folgenden Messungen verwendet.

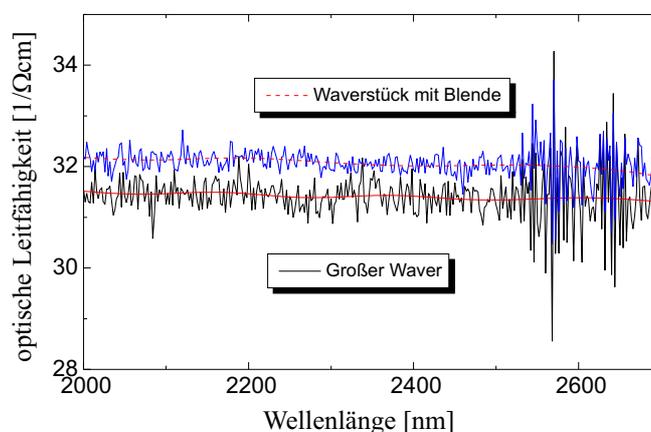


Abbildung 13: Überprüfung der Reflexionseinsatzmodifikation

3.5 Vergleichsmessungen an einem FT-IR-Spektrometer

Ziel dieser Arbeit ist es, eine möglichst genaue Aussage über den Sauerstoffgehalt in dem Hochtemperatur-Supraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ zu machen. Dies ist anhand des Wertes der optischen Leitfähigkeit in einem gewissen Spektralbereich möglich (siehe Kapitel 2.6 und 2.7). Für die optische Leitfähigkeit sind die Absolutwerte der Transmission und Reflexion ausschlaggebend. Deshalb gilt es an dieser Stelle die photometrische Genauigkeit des Gitterspektrometers zu überprüfen. Laut Herstellerangaben der Firma Varian, liegt diese bei $\pm 1\%$. Zur Überprüfung dieser Angabe wurden Vergleichsmessungen an einem benachbarten Institut², an einem Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (FT-IR) [29], durchgeführt. Abb. 14 zeigt Messungen beider Spektrometer an einem Farbglas. Die rote, die hellgrüne und die dunkelblaue Kurve, auf denen noch etwas Rauschen zu erkennen ist, sind die Transmissionsmesswerte des Gitterspektrometers, die an verschiedenen Tagen aufgenommen worden sind. Die rote und die hellgrüne Kurve wurden mit einer Transmissionsblende mit dem Durchmesser $D = 4\text{ mm}$, wie auch im vorangegangenen Kapitel 3.4 beschrieben wurde, aufgenommen. Bei der dunkelblauen Kurve wurde diese Blende weggelassen, um einen möglichen Einfluß der Blende zu überprüfen. Die damit erhaltene Reproduzierbarkeit liegt somit innerhalb der photometrischen Genauigkeit von $\pm 1\%$. Die Transmissionsblende hat somit auf den Absolutwert der Transmission des Gitterspektrometers keinen Einfluß. Die schwarze, die dunkelgrüne und die gelbe Kurve, stammen von dem FT-IR-Spektrometer, wobei die schwarze Kurve

²Institut für Biophysik / Bei Prof. Mäntele

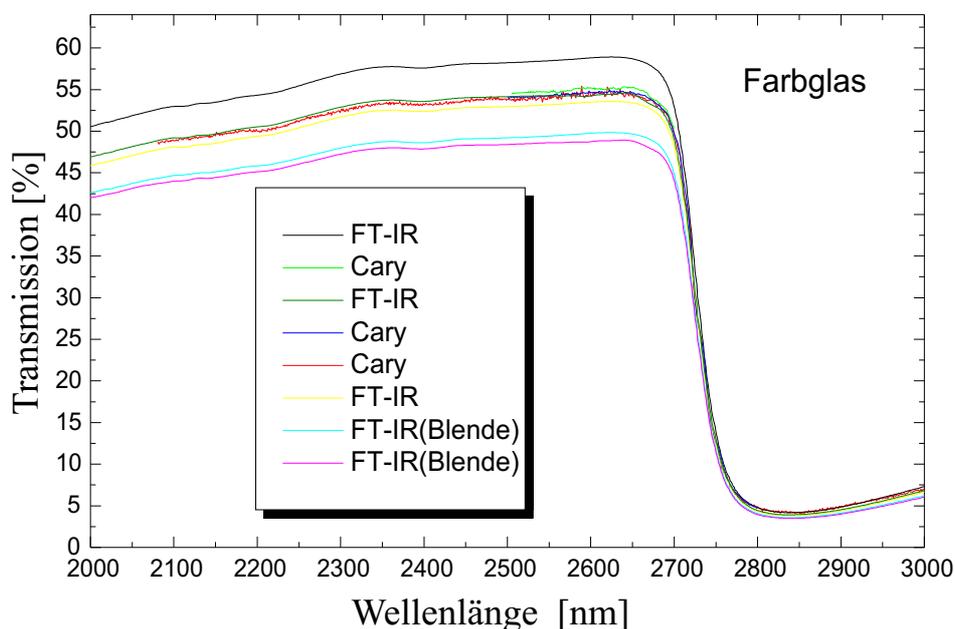


Abbildung 14: Vergleich des Gitterspektrometers mit einem FT-IR-Spektrometer

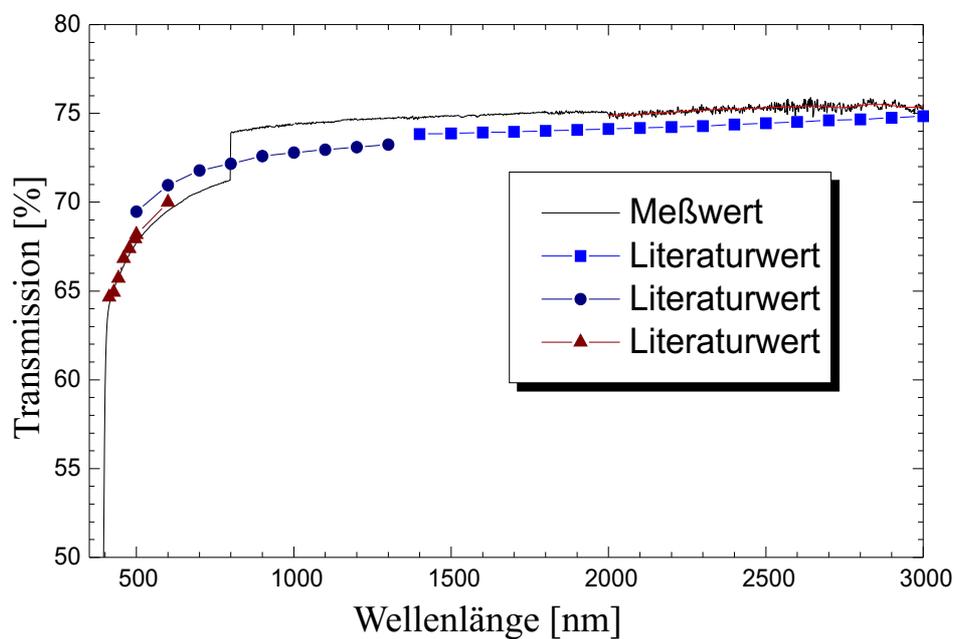
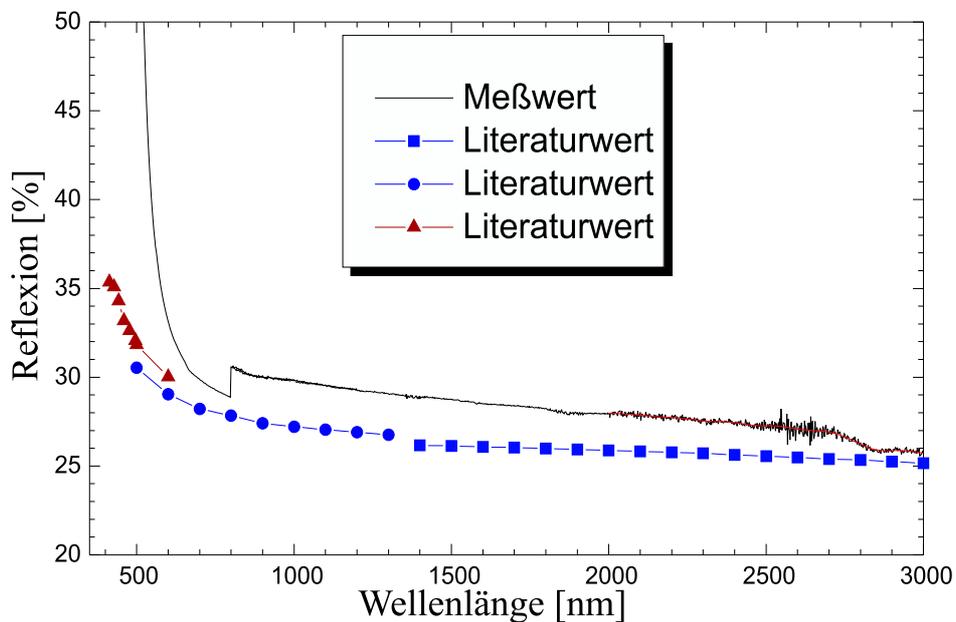
an einem anderen Tag als die beiden anderen aufgenommen wurde. Diese schwarze Kurve liegt unterhalb von 2700 nm um ca. 5 % höher, als die beiden anderen Messungen des FT-IR-Spektrometers. Die dunkelgrüne und die gelbe Kurve stimmen mit den Messungen des Gitterspektrometers sehr gut überein. Die türkis und die magentafarbenen Kurven sind auch Messungen von dem FT-IR-Spektrometer und wurden am selben Tag wie die dunkelgrüne und die gelbe Kurve aufgenommen. Im Gegensatz zu diesen, wurde hierbei eine Lochblende vom Durchmesser $D = 4$ mm, zur Verkleinerung des Probenstrahlquerschnitts, verwendet. Die Messung sollte eigentlich unabhängig von einer solchen Blende sein, da die Verringerung der Strahlintensität in der Referenzmessung berücksichtigt wird. Diese Meßkurven liegen jetzt aber unterhalb von 2700 nm um ca. 5 – 6 % unter den Werten des Gitterspektrometers und des FT-IR-Spektrometers ohne Blende. Eine mögliche Erklärung ist eine zu hohe Intensität im Probestrahl ohne Blende, die der Detektor bei der Referenzmessung nicht in vollem Maße aufzeichnen kann. Das bedeutet der Detektor befindet sich in diesem Fall in der Sättigung. Die darauffolgende Probenmessung ohne Blende läßt erheblich weniger Intensität auf den Detektor fallen, der somit diese wieder in vollem Maße detektieren kann. Schließlich würde dieses, im Vergleich zu einer Messung mit Blende, zu einem erhöhten Wert bei der Messung ohne Blende führen. Um diese Theorie

zu überprüfen, wurde die Messung ohne Blende nochmal mit zusätzlichem Filter durchgeführt. Dieser Filter hatte die Aufgabe die Gesamtintensität zu reduzieren und eine mögliche Sättigung des Detektors zu vermeiden. Da bei einem FT-IR-Spektrometer alle Wellenlängen gleichzeitig detektiert werden, ist es nicht ausschlaggebend, in welchem Wellenlängenbereich der Filter die Intensität mindert. Die Messungen mit Filter und ohne Blende haben aber im Vergleich zu den Messungen ohne Filter und ohne Blende keine Veränderung gezeigt. Für diese Abweichung muß es also einen anderen Grund geben. Zusammenfassend kann man sagen, daß die Vergleichsmessungen am FT-IR-Spektrometer keinen Anlaß dazu geben, die photometrische Genauigkeit, die der Hersteller des Gitterspektrometers angibt, in Frage zu stellen. Vielmehr stimmt der Mittelwert der gesamten FT-IR-Messungen gut mit den Werten des Gitterspektrometers überein.

3.6 Bestimmung der Brechzahl von SrTiO_3

Für die Berechnung der optischen Leitfähigkeit der Dünnschichten ist die Kenntnis der Brechzahl des SrTiO_3 -Substrates im ganzen verwendeten Spektralbereich notwendig. Diese kann jedoch nur durch eine gesonderte Messung an einem reinen Substrat bestimmt werden. Zur Berechnung der Brechzahl aus den Meßdaten kann jedoch wieder das auf einen Einschicht-Fall reduzierte Markov-Modell (siehe Kapitel 2.4) verwendet werden. Die Abbildungen 15 und 16 zeigen die Transmission und die Reflexion eines SrTiO_3 Substrates. Die Linien ohne Symbole kennzeichnen die Messungen. Die Quadrate [30], die Kreise [31] und die Dreiecke [32] kennzeichnen theoretische Werte aus verschiedenen Berechnungen, die in [33] zusammengefaßt sind.

Der signifikante Sprung in beiden Messungen bei 800 nm ist durch den Detektorwechsel, den das Spektrometer an dieser Stelle durchführt, verursacht. Der Germaniumdetektor, der für das nahe Infrarot verwendet wird, wird dabei durch den Photomultiplier im sichtbaren Bereich ersetzt. Die Summe aus Transmission und Reflexion ist bei dem Photomultiplier bei 800 nm nahezu 100 %, wo hingegen die Summe der Transmission und der Reflexion des Germaniumdetektors 104 % ergibt. Zu größeren Wellenlängen nähert sich diese Summe den zu erwartenden 100 %. Eine Summe der Reflexion und der Transmission über 100 % ist natürlich physikalisch nicht sinnvoll. Eine Summe von 100 % ist sinnvoll und begründet die Annahme eines nichtabsorbierenden Mediums als Substrat in den in Kapitel 2.2 beschriebenen Modellen.

Abbildung 15: Transmissionsmessung an SrTiO₃Abbildung 16: Reflexionsmessung an SrTiO₃

Diese Tatsache macht für den Wellenlängenbereich um 800 nm sicherlich eine Korrektur der Werte des Germaniumdetektors erforderlich. Für den Bereich von 2000 bis 3000 nm verkleinert sich dieser Fehler soweit, daß er im Rahmen der photometrischen Genauigkeit des Spektrometers von $\pm 1\%$ vernachlässigt werden kann. Dies scheint auch deshalb sinnvoll zu sein, da es sich bei der Korrektur nicht um einen einfachen über den ganzen Wellenlängenbereich additiven Faktor handeln würde, sondern um eine komplexere Korrektur, die schwierig zu motivieren wäre. Da es in dieser Arbeit um den Absolutwert der Leitfähigkeit und nicht um bestimmte Strukturen in den Spektren geht, ist der Wellenlängenbereich von 2000 – 3000 nm vollkommen ausreichend. Mit einer Transmission von 75 % und der Annahme, das keine Absorption vorliegt, d.h. $R = 1 - T$, ergibt sich eine Brechzahl für SrTiO_3 von $n_2 = 2.215$ für den Wellenlängenbereich zwischen 2000 nm und 3000 nm auf den wir uns im folgenden beschränken wollen. Dieser Wert stimmt mit dem Literaturwert in diesem Bereich sehr gut überein.

3.7 Erste Meßergebnisse an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

In diesem Abschnitt werden erste Meßergebnisse, die an einigen Proben aus Kapitel 3.3 durchgeführt wurden, gezeigt. Dabei wird diskutiert, welche Rollen die Oberflächenqualitäten des Dünnschlimes und des Substrates in der Auswertung der Meßwerte spielen. Zudem wird noch betrachtet, welchen Einfluß eine Variation der Schichtdicke d des Dünnschlimes auf die optische Leitfähigkeit σ hat. Abb. 17 zeigt die Transmission und die Reflexion an

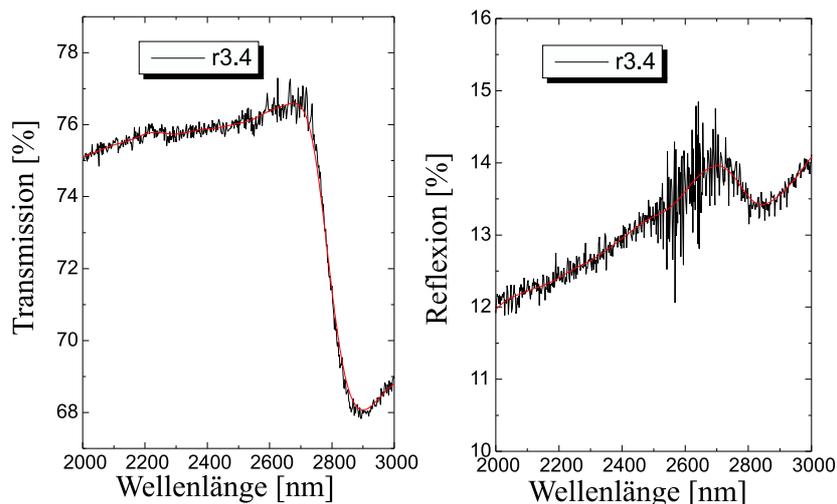


Abbildung 17: Transmission und Reflexion der Probe r3.4

der Probe r3.4, die eine Filmdicke $d = 80$ nm hat. Das SrTiO_3 -Substrat ist bei dieser Probe nur einseitig poliert. Beide Meßkurven wurden nachträglich mit Hilfe eines FFT-Filters, der über eine Breite von 50 Meßpunkten mittelt, was 100 nm entspricht, mathematisch geglättet. Für die in Abb. 17 dargestellten Meßwerte konnte keine Konvergenz des Newton-Raphson-Verfahrens, angewendet auf das Markov-Modell, erreicht werden. Das bedeutet, daß keine Leitfähigkeitswerte für die Probe r3.4 berechnet werden konnten. Dieses war ein Anzeichen dafür, daß ein weiterer physikalischer Effekt aufgetreten ist, der in dem Markov-Modell nicht berücksichtigt wird. Dabei handelt es sich um Streuung der Strahlung an Inhomogenitäten der Grenzflächen, die in der Größenordnung der verwendeten Wellenlänge liegen. In diesem Fall ist die Rauigkeit der einen unpolierten Substratfläche verantwortlich für diese Streuverluste. Da es sich um Streuverluste handelt, kann man aus folgenden Betrachtungen schließen. Abbildung 18 zeigt eine einfache Skizze der

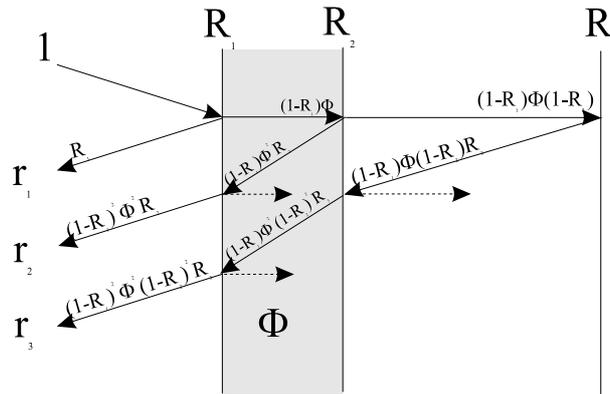


Abbildung 18: Reflexionsanteile einer absorbierenden Schicht gefolgt von einer nichtabsorbierenden Schicht

unterschiedlichen Reflexionsanteile der einzelnen Grenzschichten, die zur Gesamtreflexion beitragen. R_1 sei das Reflexionsvermögen an der Grenzfläche Luft/Film, R_2 an der Grenzfläche Film/Substrat und R_3 an der Grenzfläche Substrat/Luft. Diese bestimmen sich wieder aus Glg. (7). Die r_i sind die Anteile der Reflexionen der einzelnen Grenzschichten, wie aus Abb. 18 hervorgeht. Die Beschriftung der Pfeile bezieht sich auf die Spitze des jeweiligen Pfeiles. Die Reflexionsanteile r_i ergeben sich einfach aus den Produkten der Reflexionsvermögen der einzelnen Grenzflächen und der zurückgelegten Teilstrecken:

$$r_1 = R_1, \quad (50)$$

$$r_2 = (1 - R_1)^2 \Phi^2 R_2, \quad (51)$$

$$r_3 = (1 - R_1)^2 \Phi^2 (1 - R_2)^2 R_3, \quad (52)$$

wobei $\Phi = e^{-\frac{4\pi kd}{\lambda}}$ die Absorption bei einmaligem Durchlaufen des Filmes berücksichtigt. Die unten angegebene Tabelle zeigt nun die einzelnen Reflexionsanteile für die Filmdicke der Probe r3.4: $d = 80$ nm, $n_2 = 2.215$, bei einer Wellenlänge von $\lambda = 3000$ nm. Die unbekannt Parameter n_1 und k_1 wurden systematisch variiert. Außerdem gilt $R_G = r_1 + r_2 + r_3$. Aus diesen

$\begin{pmatrix} n_1 \\ k_1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1.5 \\ 0.1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1.5 \\ 0.5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1.5 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2 \\ 0.1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2 \\ 0.5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2.5 \\ 0.1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2.5 \\ 0.5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2.5 \\ 1 \end{pmatrix}$
r_1	4.2%	7.7%	17.2%	11.2%	13.5%	20%	18.4%	20%	24.5%
r_2	3.2%	3.3%	3.6%	0.2%	0.9%	1.8%	0.3%	0.7%	1.4%
r_3	11.8%	7.8%	4%	10.5%	7.4%	4.2%	8.8%	6.3%	3.8%
R_G	18.8%	18.8%	24.9%	21.9%	21.8%	26%	27.5%	27%	29.7%

Tabelle 3: Reflexionsanteile der einzelnen Grenzschichten für die Filmdicke der Probe r3.4 in Abhängigkeit von n und k

Daten ist zu entnehmen, daß alle Gesamtreflexionswerte R_G erheblich über den Meßwerten aus Abb. 17 liegen. Dieses Ergebnis legt die Vermutung nahe, daß es ein Minimum für die Reflexion $R(n, k)$ des Markov-Modelles (siehe Anhang A) gibt.

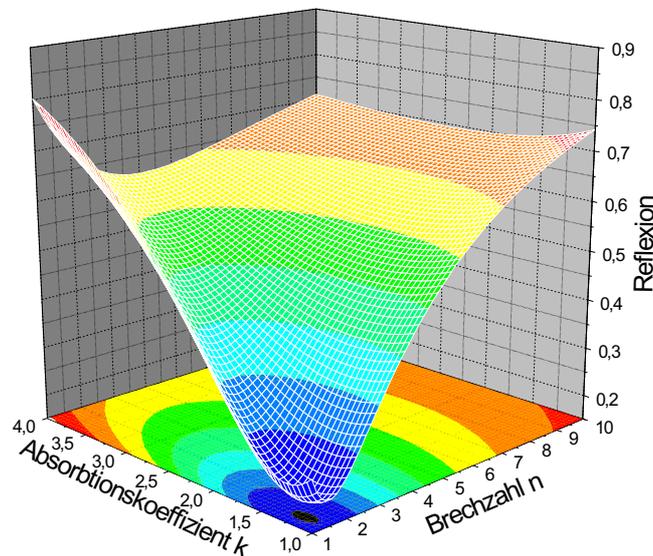


Abbildung 19: Reflexion in Abhängigkeit des komplexen Brechungsindex

Dieses Minimum kann aufgrund des hohen Brechungsindex des Substrates nicht unterschritten werden. Diese Vermutung wird durch die Abb. 19, in der die Reflexion $R(n, k)$, berechnet mit dem Markov-Modell (siehe Anhang A) und den Parametern der Probe r3.4, als Höhenlinien in der $n \times k$ -Ebene dargestellt ist, bestätigt. In Abb. 20 ist eine äquivalente Darstellung der Transmission $T(n, k)$ (siehe Anhang A) gegeben. Die dunkelblauen

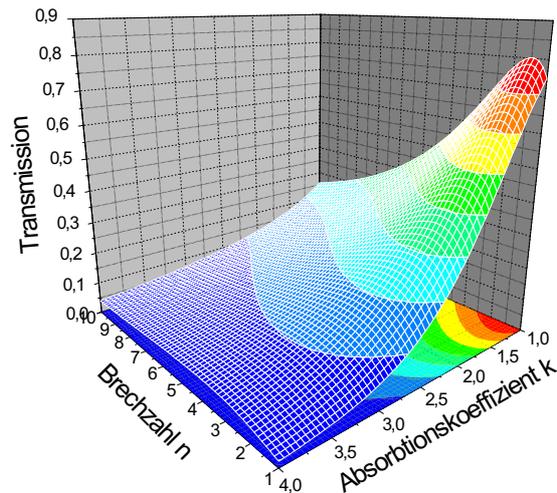


Abbildung 20: Transmission in Abhängigkeit des komplexen Brechungsindex

Flächen kennzeichnen Bereiche mit niedriger Transmission (siehe Abb. 20) oder niedriger Reflexion (siehe Abb. 19). Entsprechend kennzeichnen die roten Flächen Bereiche hoher Transmission oder hoher Reflexion. Das Minimum der Reflexion liegt für die Filmdicke der Probe r3.4 von $d = 80$ nm bei etwa $R = 18$ %. Die in Abb. 17 dargestellten Meßwerte zeigen bei einer Wellenlänge von $\lambda = 3000$ nm eine erheblich niedrigere Reflexion. Für diesen Intensitätsverlust, der bei den Messungen aufgetreten sein muß, wird die Streuung der Strahlung an der nichtpolierten Grenzfläche verantwortlich gemacht. Grundsätzlich könnte auch eine Streuung an der Oberfläche des Filmes auftreten. Aus diesem Grund wird im Kapitel 4 auch die Oberflächenqualität der Proben untersucht. Die Transmission und die Reflexion der Probe r6b mit der Filmdicke $d = 200$ nm sind in Abb. 21 dargestellt. Der linke Teil der Abbildung zeigt die Transmission, die von $T \simeq 0.6$ % bei 3000 nm auf $T \simeq 0.8$ % bei 2000 nm ansteigt. Im rechten Teil der Abbildung ist die Reflexion dargestellt, die von $R \simeq 65$ % bei 3000 nm auf $R \simeq 45$ % bei 2000 nm abfällt. Auch diese Meßwerte sind mit dem oben beschriebenen FFT-Filter mathematisch geglättet. Das verstärkte Rauschen im Wellenlängenbereich zwischen 2500 nm und 2700 nm ist auf Wasserbanden zurückzuführen, da auf

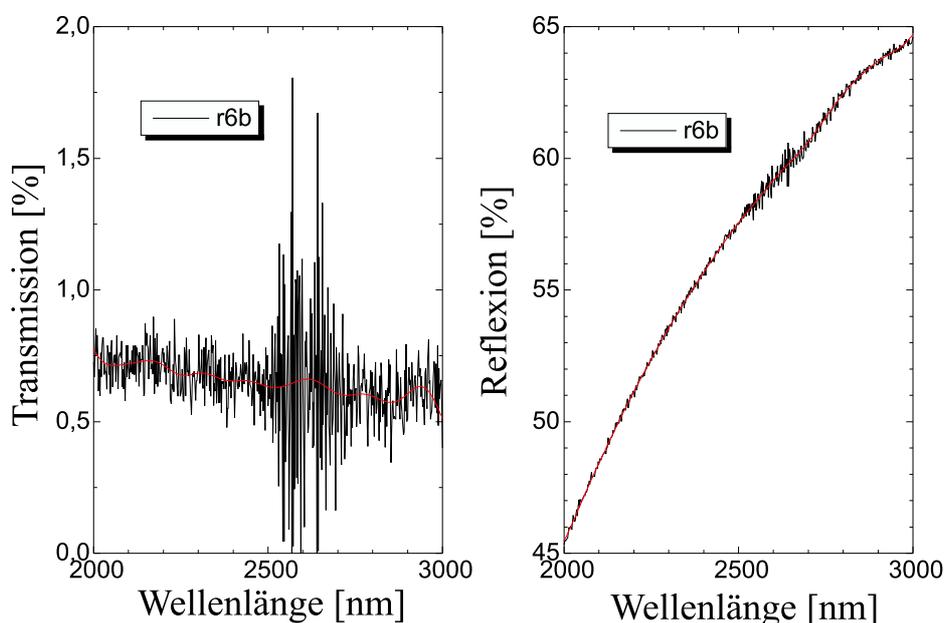


Abbildung 21: Transmission und Reflexion der Probe r6b

eine Stickstoffspülung der Probenkammer verzichtet wurde.

An den in Abb. 21 dargestellten Meßergebnissen der Probe r6b soll der Einfluß der Schichtdicke auf die optische Leitfähigkeit untersucht werden. Die Abb. 22 zeigt die daraus berechnete optische Leitfähigkeit für verschiedene Filmdicken.

Die magentafarbene Kurve in Abb. 22 zeigt die optische Leitfähigkeit der Probe r6b, berechnet für die durch den Sputterprozeß aus Kapitel 3.3 bestimmte Filmdicke von $d = 200$ nm. Diese Kurve endet etwa bei 2600 nm. Das Ende der Leitfähigkeitskurve bedeutet, daß das Newton-Raphson-Verfahren für die darauffolgenden Meßwerte nicht mehr konvergierte. Dies bedeutet, daß die Meßwerte in einem physikalisch nicht sinnvollen Bereich liegen. In diesem Fall ist die schlechte Konvergenz nicht unbedingt auf einen Intensitätsverlust durch Streuung zurückzuführen. Betrachtet man die Transmission in Abb. 21, so ist diese mit Werten zwischen 0,6 % und 0,8 % sehr gering. Für diese geringen Werte ist die in Abb. 20 dargestellte Funktion der Transmission sehr flach, was durch den breiten dunkelblauen Bereich gekennzeichnet ist. D.h. geringe Abweichungen in der Transmission können erhebliche Änderungen in den optischen Konstanten zur Folge haben. Berücksichtigt man nun, daß die photometrische Genauigkeit des Spektrometers mit ± 1 % angenommen ist, so kann die schlechte Konvergenz für die Schichtdicke $d = 200$ nm

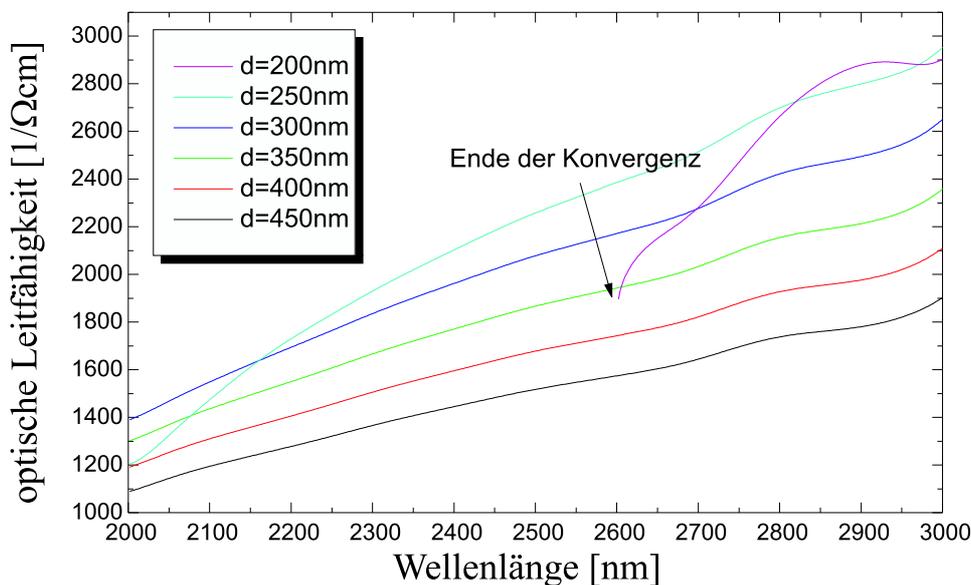


Abbildung 22: Optische Leitfähigkeit der Probe r6b in Abhängigkeit der Filmdicke d

durch die mangelnde Genauigkeit des Transmissionsmeßwertes hervorgerufen werden.

Die türkisfarbene Kurve in Abb. 22 zeigt die mit einer Filmdicke von $d = 250$ nm berechnete Leitfähigkeit. Für diese Filmdicke konvergiert das Newton-Raphson-Verfahren über den ganzen Spektralbereich. Eine weitere Erhöhung der Filmdicke d in 50 nm-Schritten hat eine stetige Abnahme der Leitfähigkeit zur Folge. Dieses Ergebnis zeigt, daß beim Vergleich der Sauerstoffgehalte, bei dem man über die Leitfähigkeiten zweier verschiedener Proben auf die Sauerstoffgehalte zurückschließt, die Filmdicke der beiden Proben genau bekannt sein muß.

4 Vorcharakterisierung der Proben

Wie die ersten Meßergebnisse des Analyseverfahrens gezeigt haben, ist der Einfluß der Rauigkeit der verschiedenen Grenzflächen nicht unerheblich, was eine genauere Betrachtung der Oberflächenqualität der Proben notwendig gemacht hat. Um einen Eindruck über diese zu bekommen, wurden Polarisations-Mikroskop-Aufnahmen in Transmissions- und Reflexionsanordnung von allen Proben gemacht. Eine genaue Untersuchung der stofflichen Zusammensetzung wurde mit Hilfe eines Raster-Elektronen-Mikroskopes

(REM) durchgeführt. Wie sich aus den ersten Messergebnissen auch gezeigt hat, ist eine möglichst genaue Kenntnis der Schichtdicke für eine genaue Bestimmung der Leitfähigkeit nötig. Aus diesem Grund wurde stellenweise an Proben der YBCO-Film mit verdünnter Phosphorsäure [34] heruntergelöst. Aus dem Höhenunterschied von Substrat zu Film, der mit Hilfe eines Alpha-stepers bestimmt wurde, wurde dann auf die Filmdicke zurückgeschlossen.

4.1 Polarisationsmikroskop-Aufnahmen

Wie schon eingangs erwähnt, wurden diese Aufnahmen gemacht, um einen ersten Eindruck über die Oberflächenqualität der Filme zu bekommen. Abb. 23

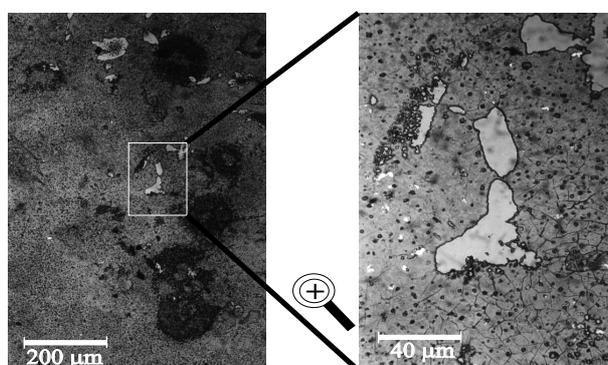


Abbildung 23: Mikroskopaufnahme der Probe r5ann

zeigt zwei Polarisationsmikroskop-Aufnahmen [35] in Reflexionsanordnung an der Probe r5ann. Bei dieser Probe handelt es sich um einen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Dünnsfilm mit einer Filmdicke $d = 200 \text{ nm}$. Die Probe r5ann hat einen Sauerstoffgehalt, der im Bereich von $x < 0.3$ liegt. Diese Aussage kann aufgrund der c -Achsenlänge gemacht werden. Das linke Foto wurde mit 100- und das rechte Foto mit 500-facher Vergrößerung gemacht. Im linken Bild ist der Ausschnitt der Vergrößerung als weißer Rand gekennzeichnet, der im rechten Bild dargestellt wird.

Deutlich zu sehen sind die hellen weißen Bereiche, die sich in der Mitte des Filmes konzentrieren. In der Vergrößerung ist zu sehen, wie glatt die hellen Bereiche, deren Ausdehnung von einigen μm bis zu $100 \mu\text{m}$ reicht, im Vergleich zu den dunklen Bereichen sind. Aus diesen Aufnahmen ist nicht eindeutig zu erkennen, ob diese weißen Flecken Abscheidungen auf dem Film oder Vertiefungen im Film sind. Spätere EDX-Analysen im Raster-Elektronen-Mikroskop haben jedoch ergeben, daß in diesen Bereichen nur

noch Strontium und Titan vorhanden sind. Das bedeutet, daß an diesen Stellen das blanke Substrat zu sehen, welches auch die Glätte dieses Bereiches erklärt. Da es sich bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ um ein relativ hartes Material handelt, ist es unwahrscheinlich, daß solche feinen Löcher dem Film durch mechanische Einwirkungen nach der Herstellung zugefügt wurden. Denkbar ist, daß das Substrat beim Sputtern noch kleine Verunreinigungen hatte, die dazu führten, daß sich an diesen Stellen kein Film anlagern konnte. Diese Löcher haben jedenfalls für die optischen Messungen zur Folge, daß ähnlich wie bei dem unpolierten Substrat ein Teil der einfallenden Strahlung durch sie gestreut wird. Dies führte in den Messungen zu einem physikalisch nicht sinnvollen Reflexionswert.

Im linken Foto sind fast kreisrunde schwarze Bereiche zu erkennen. In der Vergrößerung wird jedoch kein struktureller Unterschied im Vergleich zum restlichen Film deutlich. Eine EDX-Analyse eines solchen Bereiches hat ergeben, daß in diesen Bereichen eine Anhäufung von Barium und Kupfer vorliegt. Dies kann natürlich auch zu Streueffekten führen, diese Bereiche sind aber in den in dieser Arbeit verwendeten sauerstoffdefizitären Filmen immer vorhanden. Es wird sich jedoch herausstellen, daß auch an Proben mit diesen Bereichen optische Leitfähigkeiten mit sinnvollen Werten berechnet werden können.

Bei den vielen kleinen Partikeln in Abb. 23, deren Größe im Bereich einiger μm liegt, handelt es sich um Kupferoxid-Ausscheidungen an der Oberfläche des Filmes. Diese sind auch durch den Herstellungsproze bedingt und lassen sich nur durch geeignete Wahl der Sputtergeometrie auf ein Minimum reduzieren [36]. Im rechten Foto der Abb. 23 sind feine Mikrorisse im Film zu erkennen.

Im Vergleich zu diesem sauerstoffdefizitären Film, zeigt Abb. 24 die mit Sauerstoff beladene Probe r6b ($x > 0.8$) mit gleicher Filmdicke. Beide Fotos sind mit der gleichen Vergrößerung, wie bei der vorangegangenen Probe, gemacht worden. Auf den ersten Blick sieht die Probe r6b viel homogener aus, als die vorher gezeigte Probe r5ann. Auf dem linken Foto sind keinerlei Löcher zu erkennen. Auf der Vergrößerung sind stellenweise viel kleinere helle Flecke zu erkennen, bei denen es sich wieder um Löcher handelt. Diese sind nicht auf Verunreinigungen des Substrates zurückzuführen. Ihre Größe und Dichte ist abhängig von der Wahl der Sputterparameter³, deren Optimierung eine sehr aufwendige Angelegenheit ist. Auffällig ist ein gänzlich Fehlen der runden dunklen Flecken. Da diese Unterschiede auch bei anderen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Filmen im Vergleich von sauerstoffdefizitären zu sauerstoffbeladenen Filmen zu sehen waren, kann man daraus schließen, daß die dunklen Bereiche erst

³Aussage von Herrn Dr. G.Jakob Uni-Mainz

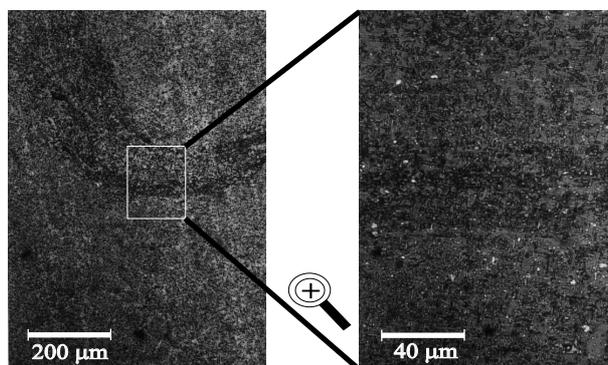


Abbildung 24: Mikroskopaufnahme der Probe r6b

durch die Temperung entstehen. Die Kupfer-Oxid-Ausscheidungen sind in Abb. 24 nicht deutlich zu erkennen.

An diesem Film konnte in einem schmalen Spektralbereich eine optische Leitfähigkeit (siehe Kapitel 3.7) bestimmt werden. Die schlechte Konvergenz wurde nicht auf die mangelnde Homogenität der Probe zurückgeführt, sondern auf die mangelnde Meßgenauigkeit des Spektrometers in diesem Bereich. In Abb. 25 ist wieder ein sauerstoffdefizitärer Film mit einer Film-

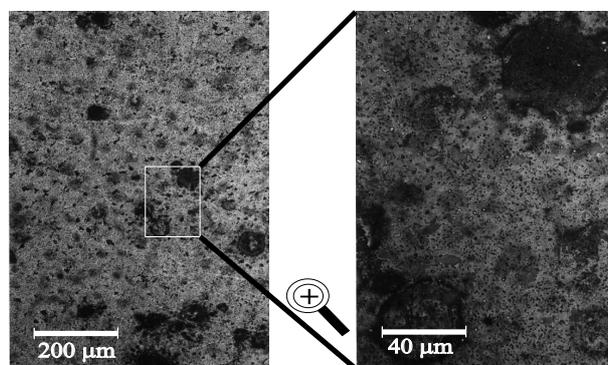


Abbildung 25: Mikroskopaufnahme der Probe r4

dicke von $d = 150 \text{ nm}$ zu sehen. Der Sauerstoffgehalt, abgeschätzt aus der c-Achsenlänge, betrug $x < 0.3$. Auf den ersten Blick sieht die Probe r4 nicht viel homogener als die Probe r5ann aus. Wie die in Kapitel 6 vorgestellten Meßergebnisse zeigen werden, konnte an dieser Probe eine realistische optische Leitfähigkeit, ausgehend von dem abgeschätzten Sauerstoffgehalt, bestimmt werden. Aus diesem Grund wurde diese Probe mit einer

ursprünglichen Größe von $10 \times 10 \text{ mm}^2$ in vier gleiche Teile mit einer Größe von $5 \times 5 \text{ mm}^2$ geteilt. Dies hat den Vorteil, daß Qualitätsschwankungen in den Filmen durch Verwendung verschiedener Teile der gleichen Probe wegfallen. An dem ersten Teilstück, das im folgenden mit r4.1 bezeichnet werden soll, wurde ein Großteil der Temperungen und optischen Messungen durchgeführt.

4.2 Rasterelektronenmikroskopie und EDX-Analysen

Nach den Polarisationsmikroskopaufnahmen werden in diesem Abschnitt ergänzend dazu Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) [37] gezeigt. Zur Analyse der stofflichen Zusammensetzung der untersuchten Proben, wurde zusätzlich mit diesem Gerät eine energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) durchgeführt [38]. Beide Untersuchungsmethoden werden im folgenden kurz erläutert.

In einem Rasterelektronenmikroskop wird die zu untersuchende Probe mit einem hochenergetischen Elektronenstrahl beschossen. Diese hochenergetischen Elektronen treten in Wechselwirkung mit den Elektronen und Kernen der Proben-Atome. Je nach Wahl des Detektors kann man sich im REM entweder die hochenergetischen rückgestreuten Elektronen oder die niedrigenergetischen Sekundärelektronen, die durch Stoßionisation erzeugt werden, ansehen. Um ein flächiges Bild zu erhalten, wird der Elektronenstrahl mit Hilfe von zwei Ablenkcondensatoren über die Probe gerastert. Als Zusatzprodukt entsteht bei diesem Vorgang durch die Abbremsung der eingestrahnten Elektronen Röntgenstrahlung gemäß der Einstein'schen Beziehung $\Delta E = h\nu$. Da diese Abbremsung rein statistischer Natur ist, erzeugt diese ein kontinuierliches Röntgenspektrum, dessen maximale Frequenz durch die Energie der eingestrahnten Elektronen gegeben ist. Hat nun ein eingestrahlt Elektron genügend Energie, um ein kernnahes Elektron aus einem Proben-Atom zu entfernen, so entsteht bei der Rekombination eines Elektrons aus einer weiter entfernten Schale auf diesen Platz auch wieder ein Röntgenquant. Diese Strahlung ist charakteristisch für jedes Element und erzeugt somit ein diskretes Röntgenspektrum, aus dessen Linien man wieder auf das entsprechende Element zurückschließen kann. Bei der in dieser Arbeit verwendeten EDX-Analyse wird die Röntgenstrahlung mit Hilfe eines Si(Li)-Detektors gemessen. Im Idealfall gibt das Röntgenquant in der Ladungsträgerverarmungszone seine gesamte Energie ab und erzeugt dadurch eine Anzahl von Elektronen-Loch-Paaren, deren Energie pro Paar 3.6 eV ist. Die Anzahl dieser ist somit ein Maß für die Energie des eingefallenen Röntgenquants. In Abb. 26 ist eine EDX-Analyse der Probe r4.1 zu sehen. Angeregt wurde hier mit einer Energie Elektronenstrahles von 15 keV. Die Darstellung zeigt die charakteristischen

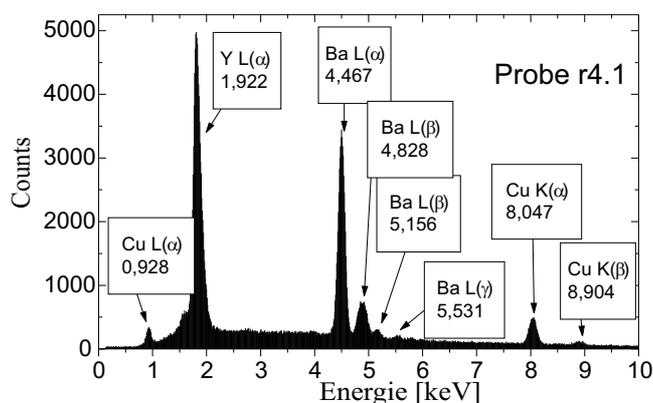


Abbildung 26: EDX-Analyse der Probe r4.1

Linien für Yttrium, Barium und Kupfer. Die Anregungstiefe ist mit einigen μm größer als die Filmdicke, d.h. es müßten auch die charakteristischen Linien von Strontium und Titan des Substrates zu sehen sein. Die $\text{Sr L}(\alpha)$ -Linie liegt mit 1.806 keV in der $\text{Y L}(\alpha)$ -Linie. Genauso sind die $\text{Ti K}(\alpha)$ - und $\text{Ti K}(\beta)$ -Linien, die bei 4.51 keV bzw. 4.931 keV liegen, in den $\text{Ba L}(\alpha)$ - und $\text{Ba L}(\beta)$ -Linien enthalten. Alle zu sehenden Linien sind somit eindeutig dem Film oder Substrat zuzuordnen. Abb. 27 zeigt eine EDX-Analyse der Probe

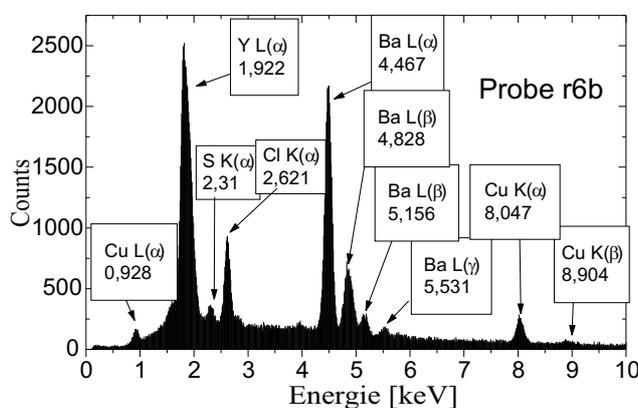


Abbildung 27: EDX-Analyse der Probe r6b

r6b nach einer der ersten Temperungen. Diese Aufnahme wurde ebenfalls mit einer Energie des Elektronenstrahles von 15 keV gemacht. Zusätzlich zu den schon bekannten Linien treten hier eine Schwefel $\text{K}(\alpha)$ - und eine Chlor $\text{K}(\alpha)$ -Linie auf. Leider wurde vor der Temperung dieser Probe keine EDX-Analyse

an dieser Probe gemacht. Man kann deshalb nicht mit absoluter Bestimmtheit sagen, daß diese Fremdatome durch den Temperprozeß in den Film eingebaut wurden oder vorher schon vorhanden waren. Nach Rücksprache mit Herrn Dr. G. Jakob, dem Hersteller der Proben, war zu erfahren, daß Schwefel auch schon teilweise bei früheren Herstellungsprozessen in den Proben gefunden wurde. Chlor hingegen wurde nicht festgestellt. In Abb. 28 ist ein

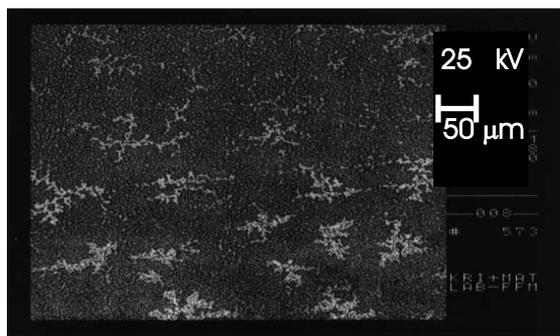


Abbildung 28: REM-Aufnahme der Probe r6b

Foto des Randbereiches der Probe r6b zu sehen. Diese Aufnahme wurde mit dem Rückstreuielektronen-Detektor gemacht. Diese Methode ist besonders oberflächenempfindlich. Deutlich sind die hellen sich verästelnden Bereiche zu erkennen. Eine fokussierte EDX-Analyse auf einen solchen Bereich zeigt eine alles dominierende Chlor-Linie. Dieses Ergebnis war der Anlaß dafür, daß ab diesem Zeitpunkt die Proben vor jedem Temperprozeß in einem Acetonbad gereinigt wurden. Die in Abb. 29 gezeigte EDX-Analyse stammt von

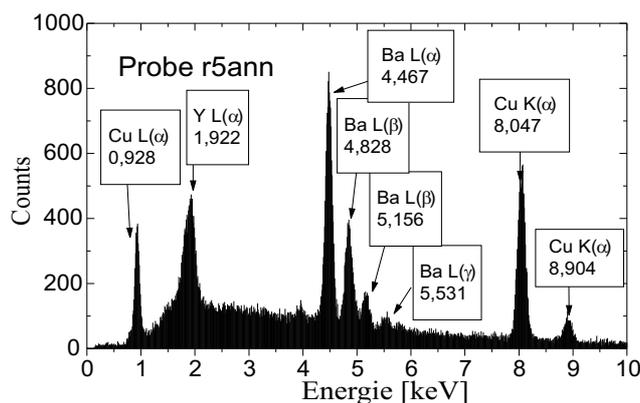


Abbildung 29: EDX-Analyse der Probe r5ann

der Probe r5ann, und ist wieder mit einer Elektronenstrahlenergie von 15 keV aufgenommen worden. Der Elektronenstrahl war bei dieser Aufnahme auf eine der kleinen μm -großen Ausscheidungen (vgl. Abb. 23) fokussiert. Zu sehen ist eine starke Intensitätszunahme der Kupfer-Linien, was bestätigt, daß es sich bei diesen Ausscheidungen um Kupfer-Oxid handelt. Zusätzlich hat die Yttrium- bzw. Strontium-Linie stark an Intensität eingebüßt. Da es sich um Ausscheidungen an der Oberfläche des Filmes handelt, sorgen diese eventuell dafür, daß der Elektronenstrahl durch das zusätzliche Material weniger von dem Substrat anregt. Die Reduzierung der Linienhöhe wäre damit auf eine Abnahme des Strontium-Anteiles zurückgeführt. Um die Temperprozessie-

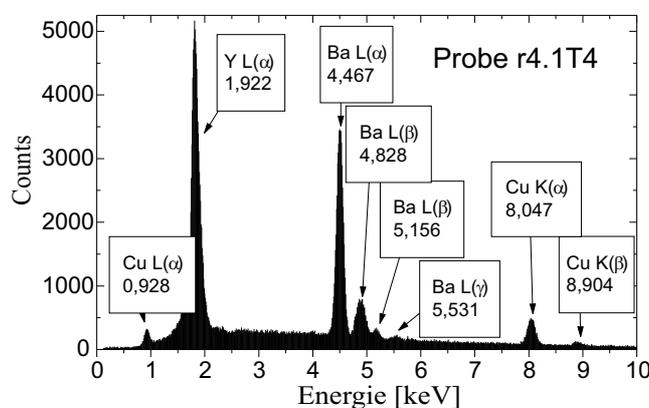


Abbildung 30: EDX-Analyse der Probe r4.1T4

rung mit den gesteigerten Reinheitsbedingungen zu überwachen wurde nach insgesamt vier Temperprozessen nochmals eine EDX-Analyse an der Probe r4.1T4 durchgeführt. Diese ist in Abb. 30 zu sehen. Das Anhängsel T4 steht für die Anzahl der an dieser Probe durchgeführten Temperprozesse. Auch in dieser Darstellung ist kein Anzeichen mehr für eine Schwefel-, Chlor- oder sonstige Verunreinigung zu sehen. Abb. 30 ist damit nahezu identisch mit Abb. 26. Damit kann die Aussage gemacht werden, daß der Film nicht in seiner chemischen Zusammensetzung, mit Ausnahme des Sauerstoffgehaltes, durch den Temperprozeß beeinträchtigt wird.

4.3 Untersuchung mit einem Alphastepper

Einen weiteren Eindruck über die Beschaffenheit der Oberfläche der Filme zeigen die folgenden Profile. Diese Profile wurden mit einem sogenannten Alphastepper am Max-Planck-Institut-für-Polymerforschung in Mainz durchgeführt. Das Gerät fährt dabei mit einer feinen Meßnadel über die Oberfläche

der Probe. Die Auflösung des verwendeten Alphasteppers beträgt in horizontaler Richtung ca. $10\ \mu\text{m}$ und in vertikaler Richtung ca. $20\ \text{nm}$. Wie sich in Kapitel 3.7 gezeigt hat, ist die Konvergenz des Markov-Modelles sowie der Absolutwert der optischen Leitfähigkeit stark abhängig von der Filmdicke der Proben. Mit Hilfe des Alphasteppers und einer in den Film geätzten Struktur, kann über den Höhenunterschied von der Oberseite des Filmes zum Substrat eine Aussage über die Filmdicke gemacht werden. Als Struktur wurde hierzu ein schmaler Bereich des Filmes, mit Hilfe einer im Verhältnis 1:100 mit Wasser verdünnten Phosphorsäure [34], bis auf das Substrat entfernt. Abb. 31 zeigt ein Profil quer über die geätzte Struktur der Probe r5ann. Die

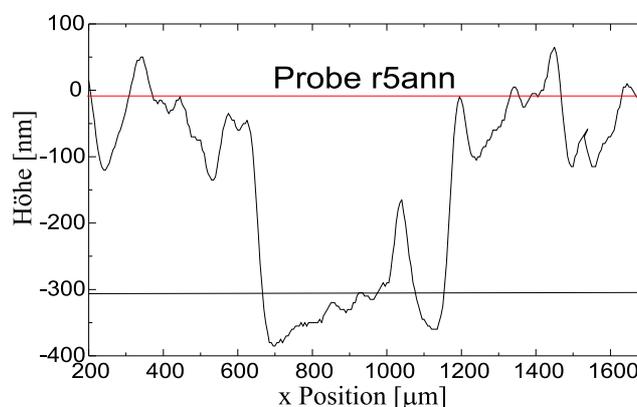


Abbildung 31: Alphastepperprofil der Probe r5ann

durch die Wachstumsrate und die Sputterzeit bestimmte Filmdicke beträgt $d = 200\ \text{nm}$. Auf der x-Achse ist die horizontale Richtung und auf der y-Achse die Höhenänderung des Profils aufgetragen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Einheit in y-Richtung nm und in x-Richtung μm ist. Deutlich zu sehen ist der Höhenunterschied zwischen Film und Substrat. Beachtlich dabei ist, daß die Rauigkeit der Filmoberfläche mit $\pm 75\ \text{nm}$ in der selben Größenordnung wie die Filmdicke liegt. In der geätzten Vertiefung bei etwa $1000\ \mu\text{m}$ ist noch eine deutliche Erhebung zu sehen. Diese ist durch die Ätzprozedur bedingt. Zur Strukturierung wurde der Film mit Fotolack, der mit einem Pinsel aufgetragen wurde, bis auf die zu äzende Stelle versiegelt. Dabei ist stellenweise auch etwas Photolack, bedingt durch abstehende Borsten des Pinsels, auf einen kleinen Teil des zu äzenden Bereich gekommen und hat diesen damit vor der anschließend aufgebracht Phosphorsäure geschützt, so daß an der Stelle bei $1000\ \mu\text{m}$ in Abb. 31 der Film nahezu erhalten blieb. Nach dem Äzen wurde der Photolack wieder mit Azeton entfernt. Das Substrat selbst hat laut Herstellerangaben der Firma Crystal [39] eine Rauigkeit kleiner als

± 1 nm. Um aus Abb. 31 eine Abschätzung der Filmdicke zu machen, wurde über die gesamte Rauigkeit des Filmes gemittelt. Als Referenzpunkt zu diesem Mittelwert wurde eine Gerade in der Nähe des unteren Randes der geätzten Struktur gelegt, da die Mittelwertbildung aufgrund des stellenweise noch vorhandenen Filmes hier nicht sinnvoll ist. Die Gerade wurde allerdings auch nicht auf den niedrigsten Punkt gelegt, da sich möglicherweise die Spitze des Meßgerätes durch den scharfen Abfall am Filmrand etwas ins Substrat vertieft hat. Aus der Differenz dieser beiden Werte ergibt sich eine Filmdicke von ca. $d = 300$ nm. Wie man in den ersten Meßergebnissen an der Probe r6b bereits sehen konnte, hat sich die Konvergenz des Markov-Modelles mit zunehmender Filmdicke verbessert. Die Meßergebnisse des Alphasteppers sind nun ein weiteres Indiz dafür, daß die Filmdicke größer ist als die durch den Sputterprozeß abgeschätzte. Auch die folgende Messung an der Probe r41 bestätigt dieses. Abb. 32 zeigt das Alphastepperprofil der Probe r41 mit

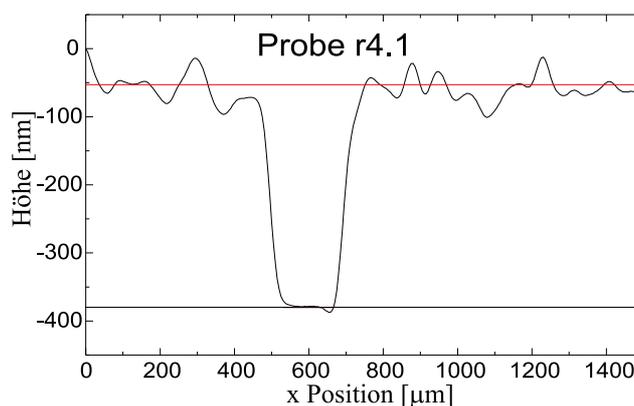


Abbildung 32: Alphastepperprofil der Probe r4.1

der nominellen Filmdicke von $d = 150$ nm. Die Oberflächenrauigkeit dieser Probe ist mit ca. ± 50 nm erheblich besser als die der vorangegangenen Probe. Dieses Ergebnis wird auch durch die gute Konvergenz des Markov-Modelles für Meßwerte dieser Probe bestätigt. Eine Abschätzung der Filmdicke auf die gleiche Weise, wie bei der vorangegangenen Probe r5ann, ergibt wieder ca. $d = 300$ nm.

5 Das Einstellverfahren

Wie schon in Kapitel 2.5 erwähnt, kann der Sauerstoffgehalt in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ in einem Bereich $0 < x < 1$ variiert werden. Grundlegend hierfür ist die Abhängigkeit des Gleichgewichtes der Sauerstoffkonzentration in YBCO von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck in der Umgebung des Kristalles [8]. In Abb. 33 ist diese Abhängigkeit dargestellt. Aufgetragen ist

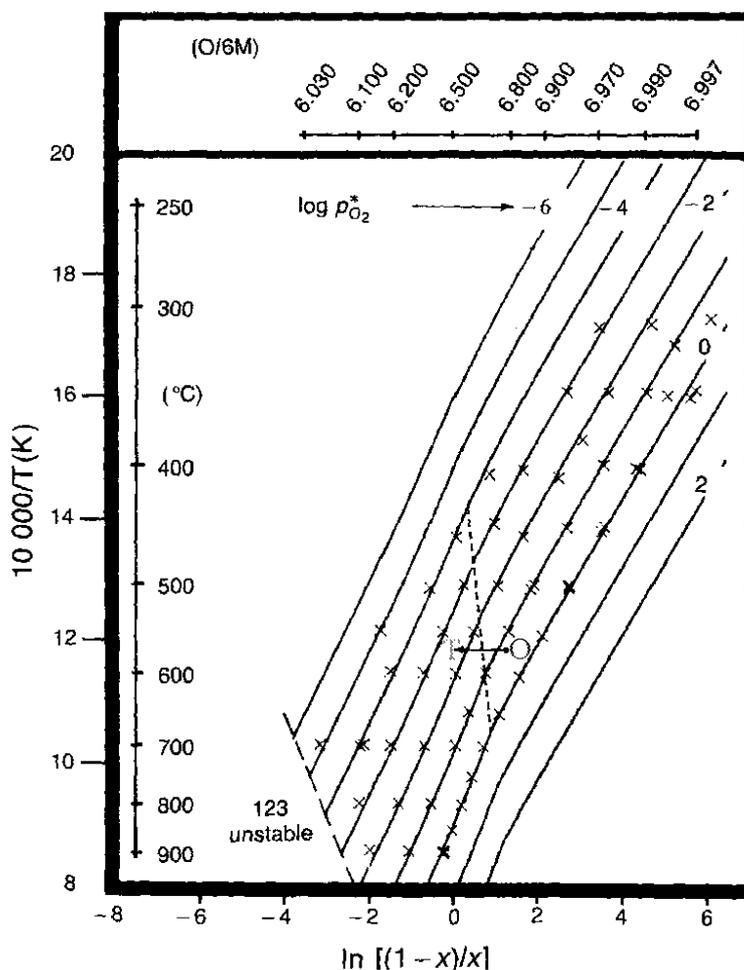


Abbildung 33: Sauerstoffkonzentration x in Abhängigkeit der Temperatur und des Sauerstoffpartialdruckes (Auszug aus [8])

der funktionale Zusammenhang $\ln[x/(1-x)]$ gegen die Temperatur, wobei x für die Sauerstoffkonzentration in YBCO steht. Die eingezeichneten Linien stellen die Isobaren gleichen Sauerstoffpartialdruckes dar. Zusätzlich

ist noch mit der gestrichelten Linie der Grenzbereich zwischen tetragonaler und orthorombischer Struktur eingezeichnet. An der oberen Achse ist die Gleichgewichtssauerstoffkonzentration in x aufgetragen. Im linken unteren Bildrand ist ebenfalls mit einer gestrichelten Linie die Stabilitätsgrenze von YBCO dargestellt, oberhalb welcher sich der Kristall zersetzt. Über die Dauer mit der sich die Gleichgewichtssauerstoffkonzentration bei den gegebenen Parametern in der Probe einstellt, wird in Abb. 33 keine Aussage gemacht. Über die Dynamik der Sauerstoffdotierung und damit über die Diffusionskonstante ist bisher nur wenig bekannt. Es existieren einige Arbeiten zur Bestimmung der Diffusionskonstante $D(T)$ an YBCO-Einkristallen und YBCO-Keramiken, diese variiert aber in den verschiedenen Arbeiten um 3 Größenordnungen für die Einkristalle und mehr als 5 Größenordnungen für die Keramiken [40]. Diese Variation wird auf die unterschiedliche Qualität der verwendeten Proben zurückgeführt. Unregelmäßigkeiten, Fehlstellen und Verunreinigungen sollen dabei die Diffusion begünstigen. In allen Arbeiten wird die Annahme gemacht, daß die Diffusion in c -Richtung um mehrere Größenordnungen langsamer ist, so daß diese vernachlässigt wird. Mit Hilfe von Glg. (53) kann eine erste Abschätzung für die Temperzeit gemacht werden:

$$t = -\ln \left| \frac{(c(t) - c_e)\pi^2}{(c_0 - c_e)8} \right| \frac{b^2}{\pi^2 D(T)}. \quad (53)$$

c_0 und c_e sind dabei die Anfangs- und die Endsauerstoffkonzentrationen, b die Breite der Probe und $D(T)$ die von der Temperatur abhängige Diffusionskonstante. Bei einer Probe mit einer Größe von $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ variiert die Temperzeit für die verschiedenen Diffusionskonstanten, um sich z.B. von dem Ausgangszustand $x = 1$ dem Endzustand $x = 0.5$ bis auf 10% zu nähern, von 88 Minuten bis 61 Tage. Diese Abschätzung wurde mit den Diffusionskonstanten der Einkristalle gemacht. Diese Variieren dabei in einem Bereich von $10^{-5} [\text{cm}^2/\text{s}] < D(T) < 10^{-8} [\text{cm}^2/\text{s}]$ [40].

5.1 Der Temperaufbau

Mit einer Apparatur, die ein gezieltes Einstellen der Temperatur und des Sauerstoffpartialdruckes ermöglicht, kann ein bestimmter x -Wert eingestellt werden. Grundsätzlich gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten den Sauerstoffpartialdruck zu variieren. Zum Einen verändert sich durch Variation des Gesamtdruckes auch der Sauerstoffpartialdruck und zwar proportional zu diesem. Da eher niedrigere Drucke angestrebt werden, kann dies über eine Vakuumpumpe erreicht werden. Die andere Möglichkeit besteht in einer direkten Variation des Sauerstoffpartialdruckes unter Normaldruck. Dabei

wird das Mischungsverhältnis zwischen einem Edelgas, z.B. Argon, und Sauerstoff geändert. Die Apparatur, die in dieser Arbeit für beide Möglichkeiten verwendet wurde, ist in Abb. 34 dargestellt. Der Rohrofen besteht aus ei-

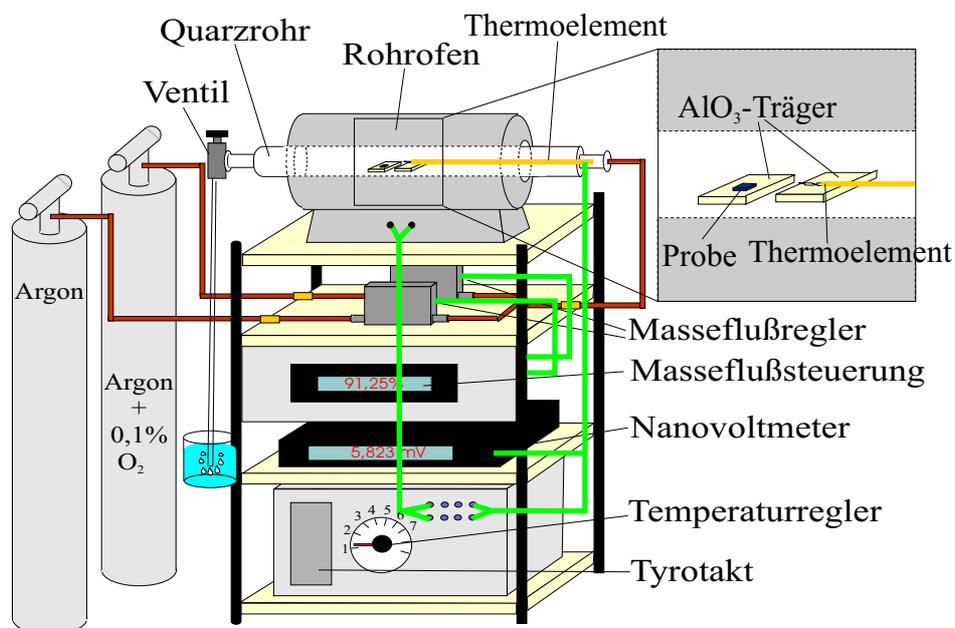


Abbildung 34: Skizze des Temperaufbaus

nem Keramik-Hohlzylinder, der mit einem Heizdraht umwickelt ist. Auf der Außenseite ist dieser mit Glaswolle zur thermischen Isolierung umgeben, die von einem Blechmantel gehalten wird. Der Heizdraht wird über einen Tyrotakt, der über einen PID-Regler gesteuert wird, mit Strom versorgt. Als Referenzsignal benutzt der Regler die Thermospannung eines Pt-PtRh-Thermoelementes. Über ein Nanovoltmeter kann die Thermospannung gemessen und mit Hilfe einer Eich-tabelle in Temperatur umgerechnet werden. Als Probenkammer, die in dem Rohrofen plaziert wird, dient ein Quarzrohr, das mit Hilfe von speziell angefertigten Flanschen vakuum- und überdrucktauglich verschlossen werden kann. In diesen Flanschen ist eine elektrische Durchföhrung für das Thermoelement integriert, daß für die Temperung innerhalb des Quarzrohres plaziert werden mußte. Zudem ist das Quarzrohr über die Flansche mit zwei geeichten Masseflußreglern verbunden, von denen wiederum einer mit einer reinen Argongasflasche und der andere mit einem Prüfgasgemisch von Argon und 1 Promille Sauerstoff verbunden ist. Mit Hilfe dieser Masseflußregler, die über ein gesondertes Gerät gesteuert werden, kann durch Variation der Durchflußmengen der Sauerstoffpartialdruck eingestellt

werden. Das Gasgemisch durchströmt dabei das Quarzrohr und entweicht diesem wieder über den anderen Flansch, der mit einem Schlauch verbunden ist, der sich mit dem anderen Ende in einem Diffusionspumpenöl befindet. Dieses Diffusionspumpenöl soll die Rückdiffusion von Sauerstoff und Wasser in die Probenkammer verhindern. Wahlweise kann an dieses Ende des Quarzrohres statt der Schlauchanordnung auch eine Turbomolekularpumpe angeschlossen werden.

5.2 Tempervorgehensweisen

Am Anfang einer Temperprozessierung steht immer die Reinigung der zu tempernden Probe. Dabei hat es sich als ausreichend erwiesen, die Probe für einige Minuten in einen Becher mit Aceton zu geben. Zusätzlich wurden manche Proben, die für andere Experimente mit Leitsilber auf Probenhaltern aufgeklebt waren, im Ultraschallbad mit Aceton gereinigt. Nach der Reinigung der Probe wird diese auf einen ebenfalls mit Aceton gereinigten Aluminiumoxid-Keramikträger in die Mitte des Quarzrohres eingebracht. Auf gleicher Höhe befindet sich der Meßkopf des Pt-PtRh-Thermoelementes. Nach Einbringen der Probe wird das Quarzrohr verschlossen und je nach Vorgehensweise entweder für eine Stunde mit einem bestimmten Gasgemisch gespült, daß dem gewünschten Sauerstoffpartialdruck entspricht, oder mit Hilfe des Turbopumpstandes auf den gewünschten Gesamtdruck evakuiert. Nachdem sich dann im Falle der Argonflutung ein Gleichgewicht des Sauerstoffpartialdruckes in der Probenkammer eingestellt hat, wird dann der Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht. Nach einer bestimmten Zeit unter diesen Bedingungen, wird die Probenkammer geöffnet, die Probe aus dem Quarzrohr genommen und durch einen Kupferblock, auf den sie gelegt wird, abgekühlt.

6 Auswertung und Diskussion der Meßergebnisse

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse zur Einstellung und Analyse des Sauerstoffgehaltes an dem Hochtemperatursupraleitersystem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ diskutiert, die mit den im vorangegangenen beschriebenen beiden Apparaturen erzielt wurden. Dabei beschränken sich die Ergebnisse auf Messungen an YBCO-Dünnschichten. Alle optischen Messungen wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt.

Wie schon erwähnt wurde, ist bei den Temperprozessierungen auf Sauberkeit der Proben zu achten, damit sich durch den Temperprozeß keine zusätzlichen Fremdatome in den Film einbauen. Zu diesem Zweck wurde die Probe bei den folgenden Prozessierungen noch zusätzlich von vier YBCO-Keramiken umgeben. Diese Keramiken sollen als Absorber für eventuelle Restverunreinigungen, die aus den Gasgemischen, den Kupferzuleitungen, den Flanschen oder dem Quarzrohr stammen, dienen. Alle Hilfsmaterialien, die sich bei den Temperprozessen innerhalb des Probenkammersystemes befinden, sind zuvor mit Aceton gereinigt worden. Um die restlichen Verschmutzungen, die bei höheren Temperaturen noch ausgasen können, auf ein Minimum zu beschränken, wurde das Quarzrohr vor dem ersten Temperprozeß ohne Probe auf eine Temperatur von $T = 700^\circ\text{C}$ gebracht und mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe auf einen Druck von 10^{-5} mbar evakuiert. Das System wurde unter diesen Bedingungen für 12 Stunden unter ständigem Betrieb der Pumpe belassen.

Für den ersten Temperprozeß an der Probe r4.1 wurde diese in einem Acetonbad gereinigt und danach in die Probenkammer der Apparatur eingebracht. Anschließend wurde die Probenkammer für 2 Stunden mit dem Argon-Sauerstoff-Gemisch (99.9% Argon und 0.1% Sauerstoff) bei einer Durchflußrate von $200\text{ cm}^3/\text{min}$ gespült. Dieses Gasgemisch hat unter Atmosphärendruck einen Sauerstoffpartialdruck von 1 mbar. Der Temperaturregler des Rohrofens wurde danach auf eine Solltemperatur von $T = 400^\circ\text{C}$ eingestellt, die innerhalb von 45 Minuten erreicht wurde. Diese Zeitspanne wird in den folgenden Tabellen als *Aufwärmzeit* beschrieben.

Die für die Temperung T1 und T4 angegebenen Temperaturen ergeben sich aus folgenden Betrachtungen. Das Thermoelement hat sich zum Zeitpunkt dieser Messungen noch außerhalb des Quarzrohres, zwischen Quarzrohr und Rohrofen, befunden. Aufgrund der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Quarzrohres gab es jedoch einen erheblichen Temperaturgradienten von der Außenseite des Quarzrohres zur Innenseite, so daß die Temperatur im Quarzrohr erheblich niedriger war, als mit dem Thermoelement gemessen wurde. Die

letztendlich in den Tabellen 4 und 5 angegebenen Temperaturen sind Näherungen, die sich durch Subtraktion des Gradienten von der tatsächlich gemessenen Temperatur ergeben. Der Temperaturgradient wurde in diesem Temperaturbereich mit ca. 150 °C aus einer Messung mit einem Thermoelement in und einem Thermoelement außerhalb des Quarzrohres bestimmt. Um diese Ungenauigkeit zu beseitigen, wurde ab dem Temperschnitt T5 das Thermoelement in das Quarzrohr, in unmittelbare Umgebung zur Probe, gebracht. Das Bedeutet nun das die Probe r4.1 bei der ersten Temperung T1

Probe:	r4.1 → r4.1T1	Temperatur:	250 °C ⁴
Aufwärmzeit:	45 min.	P _{O₂} :	1 mbar
Temperzeit:	1 h	Ausgangs x:	< 0.1
Abschreckzeit:	30 s	Erwartetes x:	≈ 0.99

Tabelle 4: Temperparameter der Probe r4.1T1

bei einer Temperatur von $T = 250\text{ °C}$ und einem Sauerstoffpartialdruck von $P_{O_2} = 1\text{ mbar}$ für 1 Stunde belassen wurde. Diese Zeitspanne wird in den folgenden Tabellen als *Temperzeit* beschrieben. Anschließend wurde das Quarzrohr unter anhaltendem Gasfluß geöffnet, die Probe entnommen und auf einem Kupferblock abgekühlt. Dieser Vorgang, dessen Zeitspanne in den folgenden Tabellen als *Abschreckzeit* bezeichnet wird, dauerte von der Öffnung des Quarzrohres bis zum Kontakt der Probe mit dem Kupferblock, der sich auf Zimmertemperatur befand, ca. 30 s. Die wichtigsten Daten des Temperprozesses sind in der Tabelle 4 zusammengefaßt. Die Ausgangssauerstoffkonzentration x entspricht dabei einem ungefähren Wert, den man im Vergleich aus der an der Probe r4.1 gemessenen Leitfähigkeit zu den Kurven aus Abb. 2 erhält. Den zu erwartenden x -Wert erhält man mit Hilfe der beiden variierten Parameter Temperatur und Sauerstoffpartialdruck und den in Abb. 33 dargestellten Messungen. Die Probe r4.1 wurde nach der Temperung mit r4.1T1 bezeichnet, wobei das T1 für die Anzahl der Temperungen an dieser Probe steht. Nach der Temperung wurden Transmission und Reflexion der Probe r4.1T1 im Gitterspektrometer gemessen. Die Abb. 35 zeigt die Transmission und die Reflexion der Probe r4.1 vor und nach der ersten Temperung. Zu sehen ist eine Reduzierung der Transmission um ungefähr 3 % im gesamten Spektralbereich zwischen 2000 nm und 3000 nm. Gleichzeitig hat die Reflexion über den gesamten Spektralbereich um ca. 1 % zugenommen. Die Veränderungen in der Transmission und in der

⁴Die Temperatur in der Tabelle 4 wurde mit Hilfe des gemessenen Temperaturgradienten bestimmt.

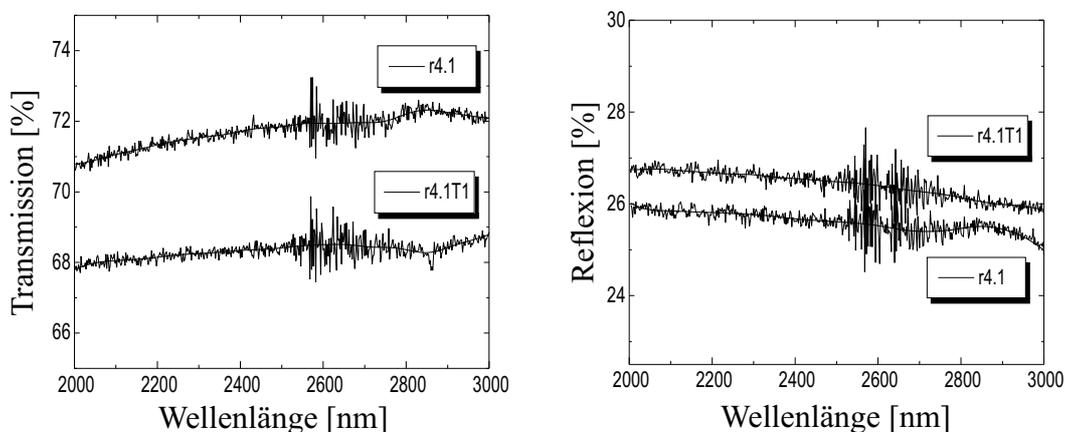


Abbildung 35: Transmission und Reflexion der Proben r4.1 und r4.1T1

Reflexion lassen sich durch eine Zunahme der Absorption erklären. Diese Zunahme kann wiederum auf eine größere Zahl von freien Ladungsträgern zurückgeführt werden, die nach dem Temperprozeß vorhanden sind. In der Transmissionskurve ist knapp oberhalb der Wellenlänge 2850 nm ein schmalbandiger Abfall zu sehen. Bei dieser Struktur kann es sich um eine Absorptionsbande einer Sorte von Fremdatomen bzw. Molekülen handeln, die durch den Temperprozeß an der Oberfläche des Filmes angelagert wurden. Da es sich aber um eine sehr schmalbandige Struktur handelt, hat diese keinen Einfluß auf den Absolutwert der Transmission im restlichen Spektralbereich. In Abb. 36 ist die mit Hilfe des Markov-Modelles aus den Meßwerten der

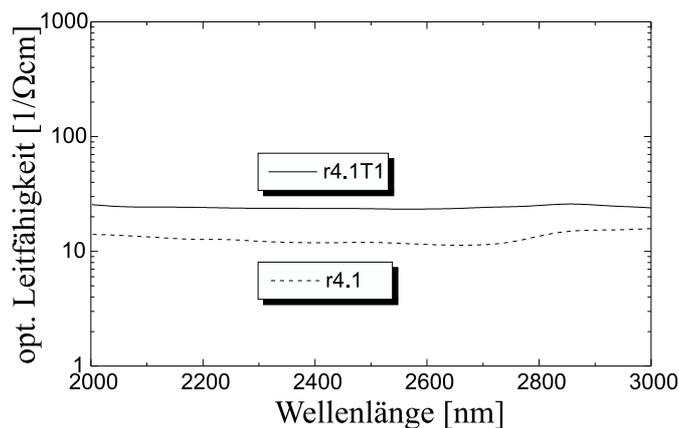


Abbildung 36: Optische Leitfähigkeit der Proben r4.1 und r4.1T1

Transmission und der Reflexion berechnete optische Leitfähigkeit der Probe r4.1 dargestellt. Die Zunahme der optischen Leitfähigkeit bestätigt die Annahme einer durch die Temperung erhöhten Absorption (siehe Glg. (6)). Diese Zunahme der optischen Leitfähigkeit fällt jedoch erheblich geringer aus, als aus den Temperparametern zu erwarten war. Ein Vergleich mit den von M. Grüninger bestimmten optischen Leitfähigkeiten für verschiedene Sauerstoffdotierungen in Abb. 2, zeigt eine erheblich höhere Leitfähigkeit für eine angestrebte Sauerstoffkonzentration in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ von $x > 0.92$. Eine Abschätzung des tatsächlichen Sauerstoffgehaltes der Probe r4.1T1 erhält man, in dem man Abb. 36 mit Abb. 2 vergleicht. Es ergibt sich ein Wert von $x \simeq 0.1$. Dieser ist weit entfernt von dem durch die Temperparameter zu erwartenden x -Wert von $x \simeq 0.99$. Wiederholungen des Temperprozesses

Probe:	r4.1T3 \rightarrow r4.1T4	Temperatur:	$T = 370^\circ\text{C}$ ⁵
Aufwärmphase:	2 h	P_{O_2} :	1 mbar
Temperzeit:	1 h	Ausgangs x:	$\simeq 0.1$
Abschreckzeit:	30 s	Erwartetes x:	$\simeq 0.94$

Tabelle 5: Temperparameter der Probe r4.1T4

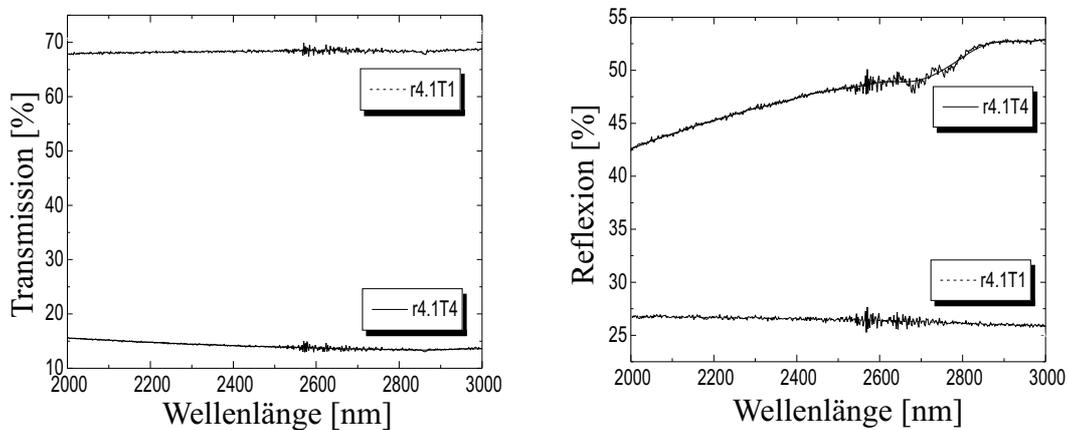


Abbildung 37: Transmission und Reflexion der Proben r4.1T1 und r4.1T4

ses mit den gleichen Parameterwerten und erneute Messungen ergaben keine Veränderungen der Leitfähigkeit. Auch die Verlängerung der Temperzeit auf

⁵Die Temperatur in der Tabelle 5 wurde mit Hilfe des gemessenen Temperaturgradienten bestimmt.

7 Stunden und der Abkühlzeit auf 3 Stunden, letzteres wurde durch Abschalten des Ofens bei anhaltendem Gasfluß und geschlossener Probenkammer erhalten, ergab keine wesentliche Veränderung der Leitfähigkeit. Erst die Erhöhung der Prozeßtemperatur auf $T = 370\text{ °C}$ (Tabelle 5) brachte eine entscheidende Veränderung. Deutlich zu sehen in Abb. 37 ist die erhebli-

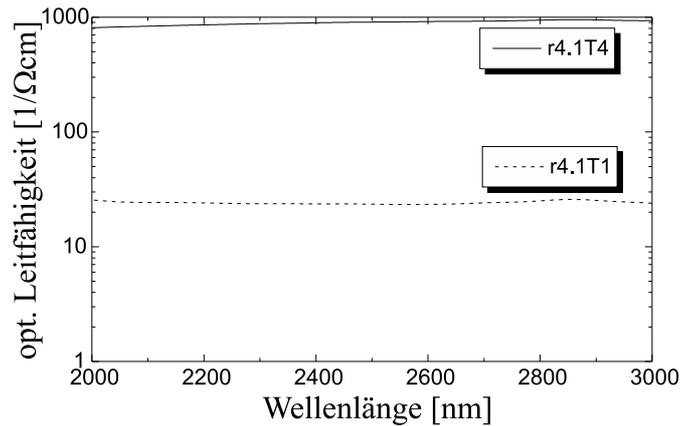


Abbildung 38: Optische Leitfähigkeit der Proben r4.1T1 und r4.1T4

che Reduzierung der Transmission um über 55% bei einer Wellenlänge von 3000 nm, im Vergleich zur vorangegangenen Temperatur T3. Bei 2000 nm beträgt die Reduzierung der Transmission noch 52%. Die Reflexion hingegen nimmt um 29% bei 3000 nm und 15% bei 2000 nm zu. Die sich daraus ergebende Leitfähigkeit, die in Abb. 38 dargestellt ist, steigt um ca. 2 Größenordnungen im Vergleich zur Temperatur T3 und fällt von $\sigma = 900\text{ 1/}\Omega\text{cm}$ bei 3000 nm auf einen Wert von $\sigma = 800\text{ 1/}\Omega\text{cm}$ bei 2000 nm ab. Diese Werte für die Leitfähigkeit liegen, verglichen mit Abb. 2, oberhalb der Kurve für $x = 0.92$, die von $\sigma = 700\text{ 1/}\Omega\text{cm}$ bei 3000 nm auf $\sigma = 550\text{ 1/}\Omega\text{cm}$ bei 2000 nm abfällt. Dieser Vergleich bestätigt also den durch die Temperaturparameter erwarteten Wert des Sauerstoffgehaltes der Probe r4.1T4 von $x \simeq 0.94$. Die nur geringfügig veränderte Leitfähigkeit der Probe r4.1 zur Probe r4.1T1 aus Abb. 36 legt die Vermutung nahe, daß es für das System $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ eine Aktivierungsenergie gibt, oberhalb welcher die Diffusion des Sauerstoffes erst einsetzt. Bei einer Temperatur von 250 °C reichte die Wärmeenergie noch nicht aus, um die Sauerstoffatome in den Kupferoxid-Ketten ausreichend zu mobilisieren. Möglicherweise reichte die Wärmeenergie jedoch dazu aus, um eine oberflächennahe, eventuell auch durch Fehlstellen bedingte Anlagerung der Sauerstoffatome in den Ketten zu ermöglichen. Dies würde die geringfügige Änderung der Leitfähigkeit erklären. Bei dem Temperprozeß

der Probe r4.1T4 wurde diese Aktivierungsenergie mit der Wärmenergie, die sich aus einer Temperatur von 370 °C ergibt, überschritten. Die Sauerstoffatome hatten somit eine ausreichende Mobilität im Film, so daß sich das Gleichgewicht der Sauerstoffkonzentration entsprechend zu den Temperparametern einstellen konnte. Anschließend wurde von der Probe r4.1T4 eine EDX-Analyse durchgeführt, um Dotierungseinflüsse von Fremdatomen ausschließen zu können. Wie in Abb. 30 schon zu sehen war, zeigte sich keine Veränderung in der EDX-Analyse nach den vier Temperprozessen.

Der nachfolgende Temperprozeß wurde unter den Bedingungen, die in Tabelle 6 zusammengefaßt sind, durchgeführt. Die Transmission der Probe r4.1T5

Probe:	r4.1T4 → r4.1T5	Temperatur:	500 °C
Aufwärmphase:	50 min.	P _{O₂} :	1 mbar
Temperzeit:	1 h	Ausgangs x:	≈ 0.94
Abschreckzeit:	30 s	Erwartetes x:	≈ 0.5

Tabelle 6: Temperparameter der Probe r4.1T5

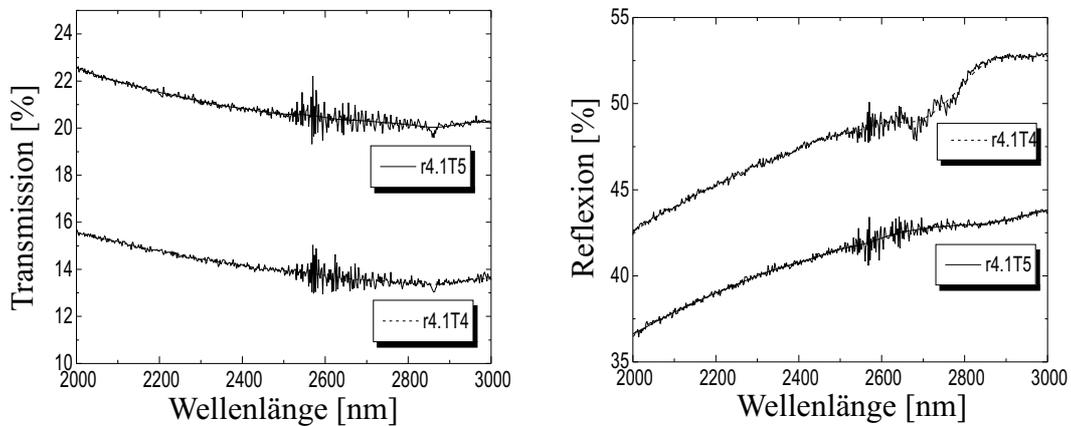


Abbildung 39: Transmission und Reflexion der Proben r4.1T4 und r4.1T5

zeigt im Vergleich zur vorangegangenen Messung einen um ca. 7% erhöhten Wert im gesamten Spektralbereich. Die Reflexion hingegen hat um 9% bei 3000 nm und um 7% bei 2000 nm abgenommen. In der optischen Leitfähigkeit macht sich dies in einer Abnahme um ca. 300 1/Ωcm bei 3000 nm und um ca. 250 1/Ωcm bei 2000 nm bemerkbar. Damit fällt die Leitfähigkeit der Probe r4.1T5 von $\sigma = 600$ 1/Ωcm bei 3000 nm auf $\sigma = 550$ 1/Ωcm bei 2000 nm ab. Ein Vergleich mit Abb. 2 zeigt, daß die Leitfähigkeit der Probe r4.1T5

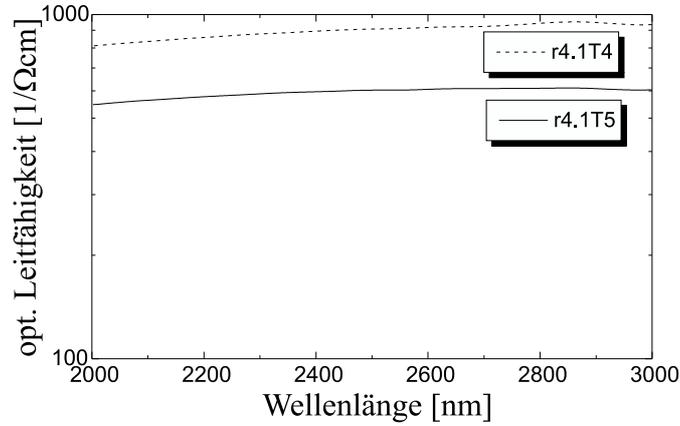


Abbildung 40: Optische Leitfähigkeit der Proben r4.1T4 und r4.1T5

knapp unterhalb der Kurve für $x = 0.92$ und deutlich oberhalb der Kurve für $x = 0.4$ liegt. Die gemessene Leitfähigkeit der Probe r4.1T5 zeigt die gleiche abfallende Tendenz für den Spektralbereich von 3000 nm bis 2000 nm, wie die beiden Kurven für $x = 0.4$ und $x = 0.92$ aus Abb. 2. Der zu erwartende Sauerstoffgehalt der Probe r4.1T5 beträgt $x \simeq 0.5$. Da in den Untersuchungen aus Abb. 2 im Bereich $0.4 < x < 0.92$ keine Messungen dargestellt sind, läßt sich im Vergleich zur Messung an der Probe r4.1T5 keine eindeutige Aussage machen, um den erwarteten x -Wert eindeutig zu bestätigen. Die große Differenz zur Kurve von $x = 0.4$ aus Abb. 2 läßt sich dadurch erklären, daß das System $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ im Bereich $0.5 > x > 0.4$ einen Phasenübergang von metallisch-supraleitendem zu halbleitend-isolierendem Verhalten zeigt. Dies schlägt sich auch in einem Sprung in der Leitfähigkeit nieder. Als mikroskopische Erklärung kann man anführen, daß die Anzahl der freien Ladungsträger nicht linear mit der Sauerstoffkonzentration gehen muß, da die Anordnung der Sauerstoffatome in den Kupferoxidketten eine erhebliche Rolle für die Anzahl der freien Ladungsträger spielt. So führen lange Kupferoxidketten zu einer erheblich höheren Dotierung als kurze Kupferoxidketten. Damit läßt sich die Aussage treffen, daß das System $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ für $x > 0.5$ die Affinität hat längere Ketten auszubilden, wohingegen für $x < 0.4$ eine Art von Clusterbildung bevorzugt wird [41].

Bei der nächsten Prozessierung wurden die Parameter, die in Tabelle 7 zusammengefaßt sind, gewählt.

Probe:	r4.1T5 → r4.1T6	Temperatur:	612 °C
Aufwärmphase:	1 h	P _{O₂} :	1 mbar
Temperzeit:	1.5 h	Ausgangs x:	≈ 0.5
Abschreckzeit:	30 s	Erwartetes x:	≈ 0.3

Tabelle 7: Temperparameter der Probe r4.1T6

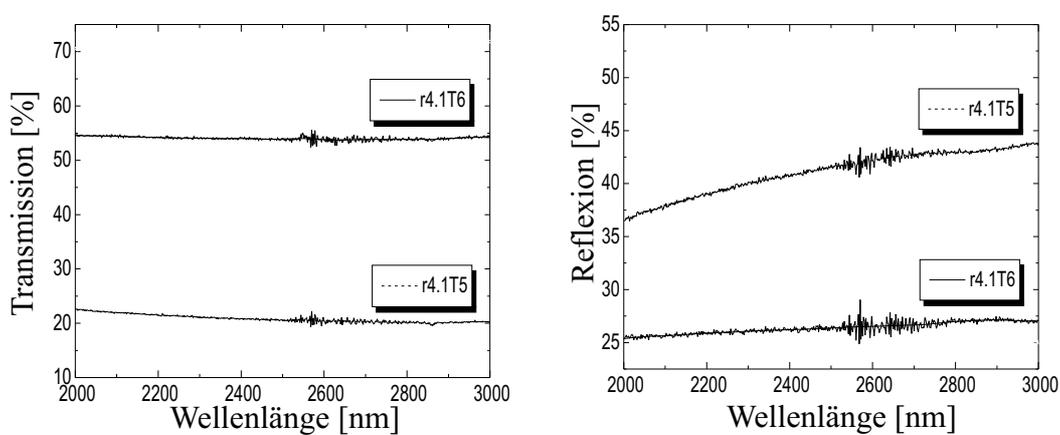


Abbildung 41: Transmission und Reflexion der Proben r4.1T5 und r4.1T6

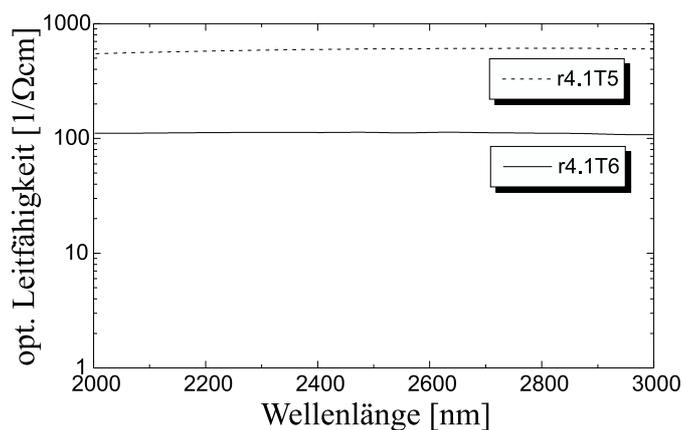


Abbildung 42: Optische Leitfähigkeit der Proben r4.1T5 und r4.1T6

Signifikant ist die Zunahme der Transmission um 35 % auf $T = 55\%$ bei 3000 nm, im Vergleich zur vorangegangenen Messung der Probe r4.1T5. Bei 2000 nm beträgt die Zunahme der Transmission 32 % und erreicht damit ebenfalls einen Wert von $T = 55\%$. Die Reflexion hat sich bei 3000 nm um 16 % auf $R = 27\%$ und bei 2000 nm um 12 % auf $R = 37\%$ reduziert. Die optische Leitfähigkeit ist um ca. $500 \text{ 1}/\Omega \text{ cm}$ bei 3000 nm auf $\sigma = 105 \text{ 1}/\Omega \text{ cm}$ gefallen. Bei 2000 nm beträgt die Leitfähigkeit der Probe r4.1T6 $\sigma = 115 \text{ 1}/\Omega \text{ cm}$. Der deutliche Abfall der Leitfähigkeit bestätigt den erwarteten Phasenübergang. Ein Vergleich mit Abb. 2 zeigt, daß die Leitfähigkeit der Probe r4.1T6 zwischen $x = 0.2$ und $x = 0.3$ liegt. Außerdem zeigt die Leitfähigkeit der Probe r4.1T6 die gleiche ansteigende Tendenz wie die Kurven für $0.1 \leq x < 0.4$ aus Abb. 2 im Bereich zwischen 3000 nm und 2000 nm, im Gegensatz dazu steht die fallende Tendenz der Kurven für $x \geq 0.4$. Der mit Hilfe von Abb. 2 geschätzte Wert für die Sauerstoffkonzentration beträgt $x \simeq 0.25$. Bei dem folgenden Temperprozeß, dessen Parameter in Tabellen 8 dargestellt sind, wurde durch eine weitere Temperaturerhöhung versucht den Sauerstoffgehalt weiter zu reduzieren. Transmission der Probe r4.1T7 hat um 19 %

Probe:	r4.1T6 \rightarrow r4.1T7	Temperatur:	698 °C
Aufwärmphase:	1 h	P_{O_2} :	1 mbar
Temperzeit:	1 h	Ausgangs x:	$\simeq 0.25$
Abschreckzeit:	30 s	Erwartetes x:	$\simeq 0.2$

Tabelle 8: Temperparameter der Probe r4.1T7

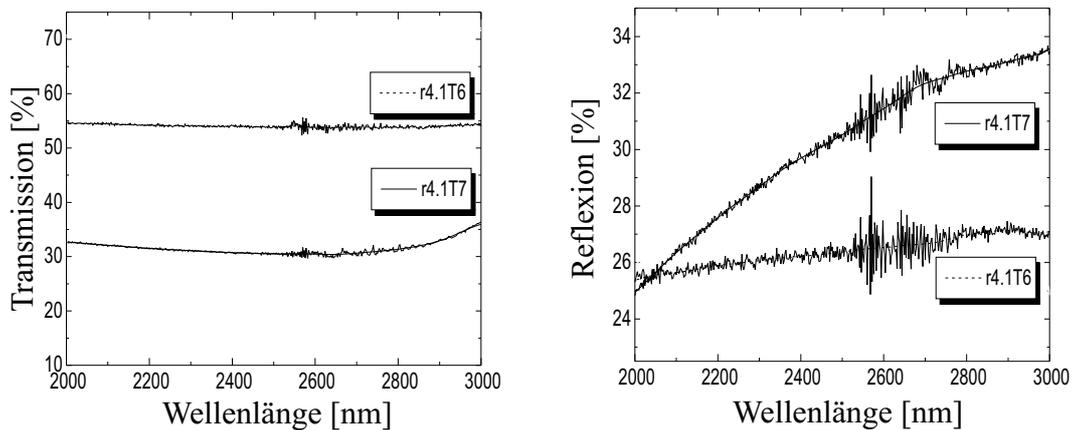


Abbildung 43: Transmission und Reflexion der Proben r4.1T6 und r4.1T7

bei 3000 nm auf $T = 36\%$ abgenommen. Bei 2000 nm hat die Transmission um 22 % auf $T = 32\%$ abgenommen. Die Reflexion hat bei 3000 nm um 6 % auf $R = 33\%$ zugenommen, bei 2000 nm ist sie jedoch nahezu konstant bei

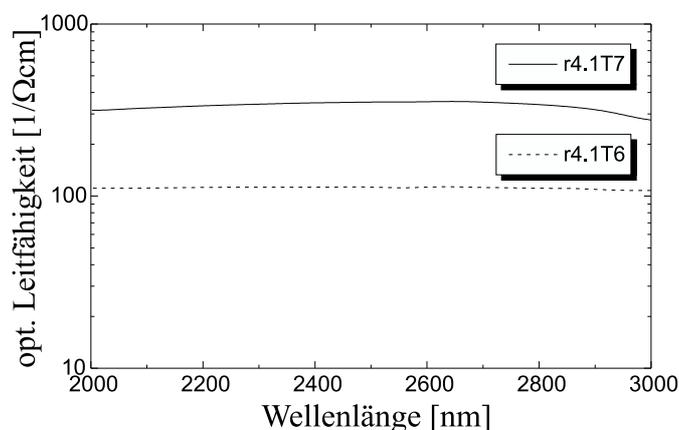


Abbildung 44: Optische Leitfähigkeit der Proben r4.1T6 und r4.1T7

$R = 25\%$ geblieben. Dies hat für die optische Leitfähigkeit zur Folge, daß sie um fast $185 \text{ 1}/\Omega\text{cm}$ bei 3000 nm auf $\sigma = 290 \text{ 1}/\Omega\text{cm}$ und um etwa den gleichen Betrag bei 2000 nm auf $\sigma = 305 \text{ 1}/\Omega\text{cm}$ gestiegen ist. Da nicht zu erwarten ist, daß die optische Leitfähigkeit mit abnehmender Sauerstoffkonzentration plötzlich zunimmt, kann man davon ausgehen, daß sich der erwartete Sauerstoffgehalt in der Probe r4.1T7 nicht eingestellt hat. Der einzige geänderte Parameter war die Temperatur, die im Vergleich zum vorherigen Prozeß um 90°C erhöht wurde. Dies sollte aber nach Abb. 33 eine weitere Reduzierung des Sauerstoffgehaltes zur Folge haben. Die Annahme ist nun, daß die Diffusion der Sauerstoffatome in den Dünnschichten erheblich schneller ist, als in Glg. (53) für die Einkristalle abgeschätzt wurde. Stellt sich das Gleichgewicht der Sauerstoffkonzentration im Dünnschicht in der Größenordnung von einigen Sekunden ein, so erhält der Abschreckvorgang eine entscheidende Bedeutung.

Bei dem Abschreckvorgang kommt die Probe kurzzeitig mit dem Sauerstoff, der in der Luft enthalten ist, in Kontakt, sobald die Probe aus dem Quarzrohr entnommen wird. Ist die Temperatur der Probe dabei noch höher, als die Temperatur, die der Aktivierungsenergie entspricht, findet wieder eine sofortige Beladung statt, da der Sauerstoffpartialdruck in der Atmosphäre erheblich höher ist als in der Probenkammer. Je nach Dauer dieser Kontaktzeit wird die Probe also mehr oder weniger beladen. Bei diesem Temperprozeß an der Probe r4.1T7 war die Temperatur mit ca. 700°C die bisher höchste verwendete Prozeßtemperatur. Möglicherweise kann der erhöhte Sauerstoffgehalt auf die verlängerte Kontaktzeit mit dem Sauerstoff der Atmosphäre, die aufgrund der erhöhten Temperatur zustande kam, erklärt werden. Eine

Abschätzung des tatsächlichen Sauerstoffgehaltes aus der optischen Leitfähigkeit und der Abb. 2 ergibt für die Probe r4.1T7 den Wert $x \simeq 0.4$.

Im Temperprozeß T8 (Tabelle 9) wurde der Einfluß der Abschreckzeit auf den Sauerstoffgehalt untersucht. Dazu wurden die gleichen Parameter wie

Probe:	r4.1T7 \rightarrow r4.1T8	Temperatur:	697 °C
Aufwärmphase:	1.5 h	P _{O₂} :	1 mbar
Temperzeit:	1 h	Ausgangs x:	$\simeq 0.4$
Abschreckzeit:	20 s	Erwartetes x:	???

Tabelle 9: Temperparameter der Probe r4.1T8

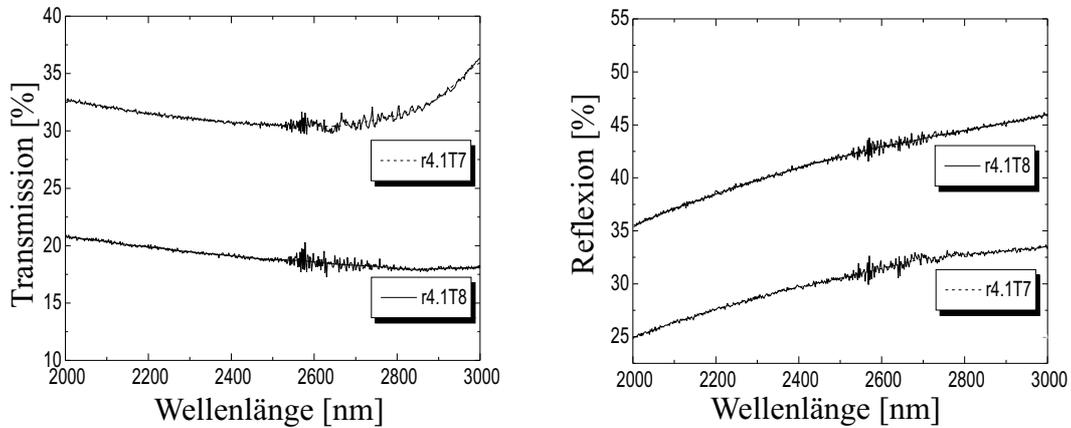


Abbildung 45: Transmission und Reflexion der Proben r4.1T7 und r4.1T8

in der vorangegangenen Messung verwendet, jedoch wurde die Abschreckzeit verkürzt. Dies wurde dadurch erreicht, daß die Probe nach Öffnen des Quarzrohres schneller zur Öffnung des Quarzrohres gebracht wurde. Danach wurde die Probe, wie in den vorangegangenen Prozessen auch, sofort auf den Kupferblock zur Abkühlung gebracht. Bei diesem Vorgang ist zu beachten, daß sich durch Verkürzung der Abschreckzeit die effektive Kontaktzeit der Probe mit dem Sauerstoff in der Luft verlängert, da die Probe schneller und damit mit einer höheren Temperatur aus der sauerstoffverarmten Atmosphäre des Quarzrohres entnommen wird.

In Abb. 45 ist zu erkennen, daß die Transmission der Probe r4.1T8 bei 3000 nm um weitere 18 % im Vergleich zur Probe r4.1T7 auf $T = 18\%$ gesunken ist. Bei 2000 nm ist die Transmission um 11 % auf $T = 21\%$ gefallen. Die Reflexion hat entsprechend bei 3000 nm um 13 % auf $R = 46\%$ und bei 2000 nm um etwa 10 % auf $R = 35\%$ zugenommen. Damit hat die optische Leitfähigkeit, wie in Abb. 46 zu sehen ist, durch die Verlängerung der Kontaktzeit mit dem Atmosphärensauerstoff nochmals um über $400 \text{ l}/\Omega\text{cm}$ bei

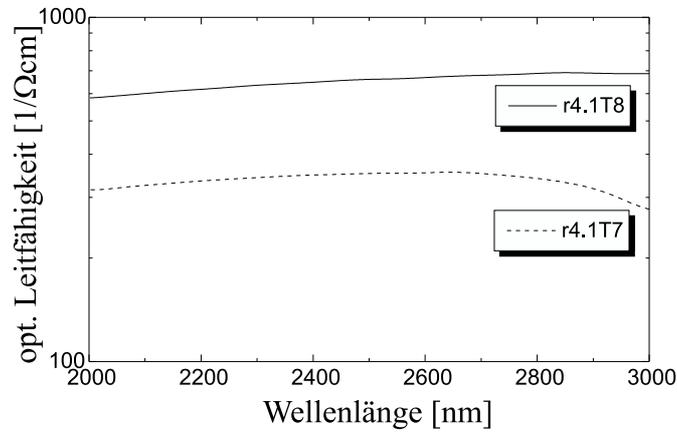


Abbildung 46: Optische Leitfähigkeit der Proben r4.1T7 und r4.1T8

3000 nm auf $\sigma = 700 \text{ 1}/\Omega\text{cm}$ zugelegt. Bei 2000 nm beträgt die Zunahme der optischen Leitfähigkeit etwa $300 \text{ 1}/\Omega\text{cm}$ und erreicht damit einen Wert von $\sigma = 600 \text{ 1}/\Omega\text{cm}$. Die Leitfähigkeit der Probe r4.1T8 hat damit einen noch höheren Wert als die Leitfähigkeit der Probe r4.1T5, deren Sauerstoffgehalt bei etwa $x \simeq 0.5$ durch die Temperparameter bestimmt wurde. Damit liegt die Leitfähigkeitskurve der Probe r4.1T8 in etwa im Bereich der Kurve für $x = 0.92$ aus Abb. 2. Die Sauerstoffkonzentration der Probe r4.1T8 wird zu $x \simeq 0.9$ bestimmt.

Eines der Hauptziele dieser Arbeit ist es, möglichst sauerstoffdefizitäre Filme zu präparieren. Der kleinste bisher in dieser Arbeit erreichte x -Wert lag bei $x \simeq 0.25$ bei der Probe r4.1T6, die mit den Parametern aus Tabelle 7 getempert wurde. Die anschließende Erhöhung der Prozeßtemperatur bei Probe r4.1T7, um zu einem noch niedrigeren x -Wert zu kommen, hatte dabei nicht zum Erfolg geführt. Eine weitere Möglichkeit einen geringeren x -Wert zu bekommen ist anstatt die Temperatur zu erhöhen, den Sauerstoffpartialdruck zu verringern (siehe Abb. 33). Zu diesem Zweck wurde in den folgenden Messungen statt dem bisher verwendeten Gasgemisch (99.9 % Argon + 0.1 % Sauerstoff) reines Argon verwendet. Dabei handelt es sich um sogenanntes 4N8 Argon, dessen Reinheit auf 99.998 % Argon vom Hersteller [42] garantiert wird. Bei den restlichen 0.002 % handelt es sich nicht ausschließlich um Sauerstoff. Die Herstellerangabe bezüglich der Sauerstoffkonzentration des Gases ist $\text{O}_2 \leq 3 \text{ vpm}$. Das bedeutet wiederum, daß der Sauerstoffpartialdruck dieses Gases unter Atmosphärendruck $P_{\text{O}_2} \leq 3 \cdot 10^{-6} \text{ bar}$ ist. Die Sauerstoffkonzentration von $x \simeq 0.2$ wurde nunmehr mit den folgenden Parametern, die in Tabelle 10 dargestellt sind, angestrebt.

Probe:	r4.1T8 → r4.1T9	Temperatur:	451 °C
Aufwärmphase:	1 h	P _{O₂} :	ca. 10 ⁻³ mbar
Temperzeit:	1 h	Ausgangs x:	≈ 0.9
Abschreckzeit:	30 s	Erwartetes x:	≈ 0.2

Tabelle 10: Temperparameter der Probe r4.1T9

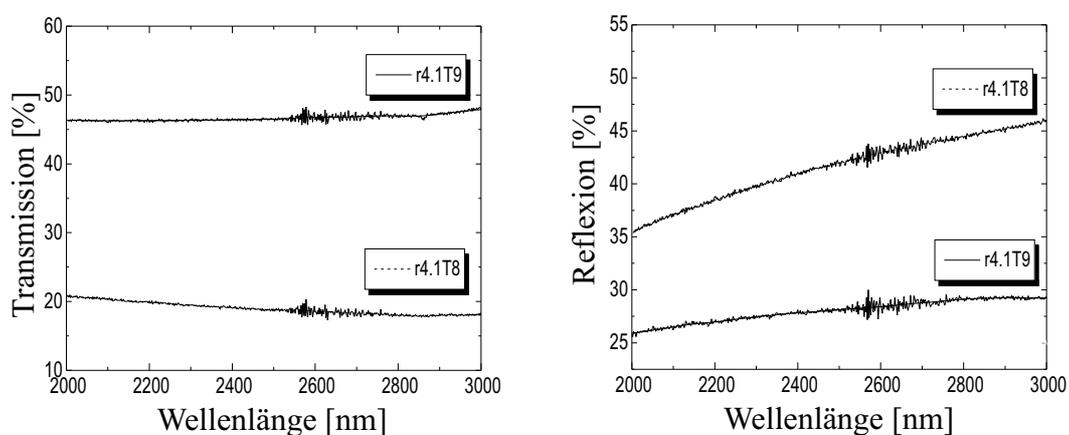


Abbildung 47: Transmission und Reflexion der Proben r4.1T8 und r4.1T9

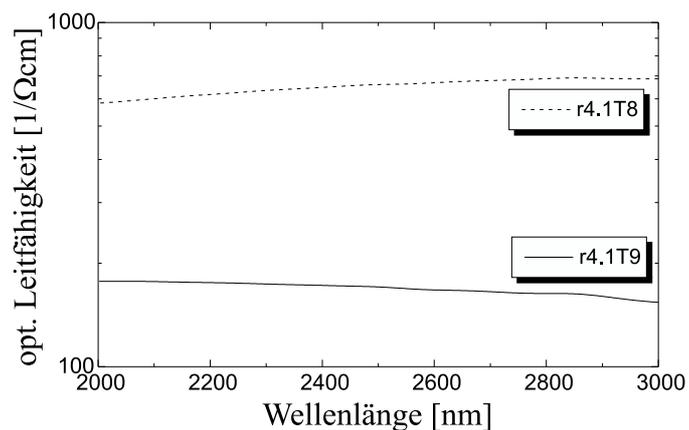


Abbildung 48: Optische Leitfähigkeit der Proben r4.1T8 und r4.1T9

Im Vergleich zur Probe r4.1T8 hat die Transmission wieder um 30 % auf $T = 48\%$ bei 3000 nm und bei 2000 nm um 25 % auf $T = 46\%$ zugenommen. Die Reflexion hat um 17% bei 3000nm auf $R = 29\%$ und um 9 % bei 2000 nm auf $R = 26\%$ abgenommen. Für die optische Leitfähigkeit hat das zur Folge, daß diese um über $500 \text{ 1}/\Omega\text{cm}$ auf $\sigma = 150 \text{ 1}/\Omega\text{cm}$ bei 3000 nm gesunken ist. Bei 2000 nm ist die Leitfähigkeit um $370 \text{ 1}/\Omega\text{cm}$ auf $\sigma = 180 \text{ 1}/\Omega\text{cm}$ gefallen. Damit liegt die Leitfähigkeitskurve der Probe r4.1T9 aber immer noch knapp oberhalb der Kurve der Probe r4.1T6, deren Sauerstoffkonzentration auf $x \simeq 0.25$ eingestuft wurde. Somit wurde die angestrebte Sauerstoffkonzentration von $x \simeq 0.2$ nicht erreicht. Die aus Abb. 2 abgeschätzte Sauerstoffkonzentration der Probe r4.1T9 liegt bei etwa $x \simeq 0.28$. Bei der anschließenden Temperung T10, deren Parameter in der Tabelle 11 dargestellt sind, wurde wieder die Prozeßtemperatur erhöht, um eine weitere Sauerstoffreduzierung zu bewirken. Die Transmission hat sich bei 3000 nm um etwa 1 %

Probe:	r4.1T9 → r4.1T10	Temperatur:	513 °C
Aufwärmphase:	30 min.	P_{O_2} :	ca. 10^{-3} mbar
Temperzeit:	1 h	Ausgangs x:	$\simeq 0.28$
Abschreckzeit:	30 s	Erwartetes x:	$\simeq 0.1$

Tabelle 11: Temperparameter der Probe r4.1T10

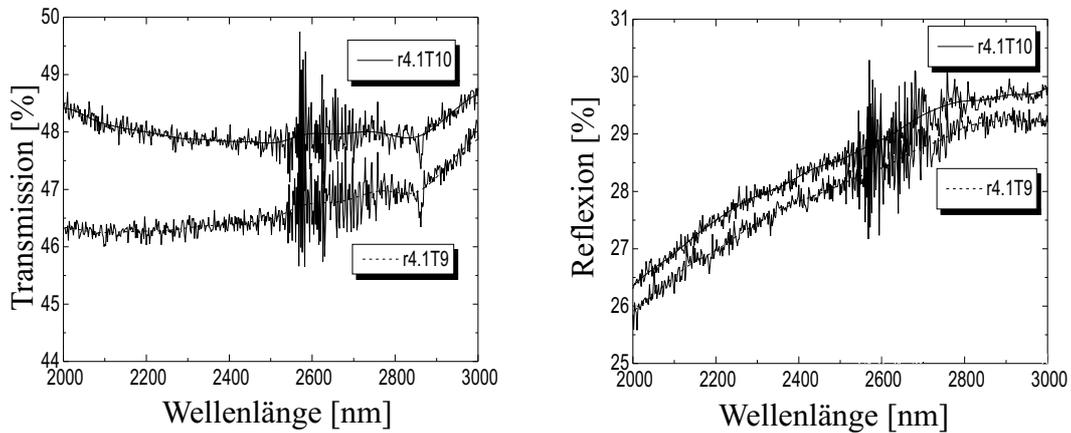


Abbildung 49: Transmission und Reflexion der Proben r4.1T9 und r4.1T10

und bei 2000 nm um etwa 3 % erhöht, so daß sie in diesem Bereich konstant auf $T = 48\%$ liegt. Die Reflexion ist über den ganzen Spektralbereich um etwa 1 % auf $R = 30\%$ bei 3000 nm und $R = 27\%$ bei 2000 nm gestiegen. Dies

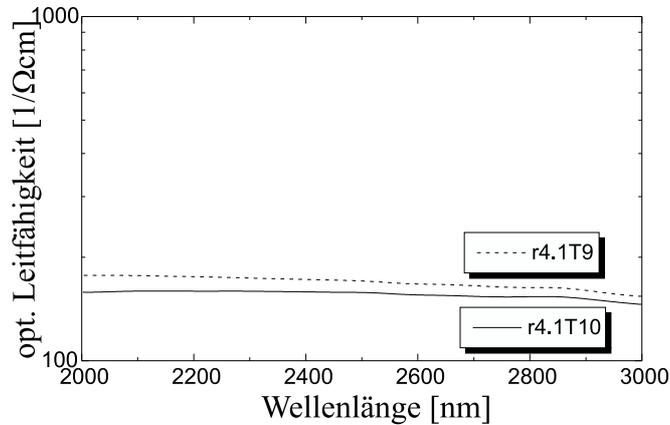


Abbildung 50: Optische Leitfähigkeit der Proben r4.1T9 und r4.1T10

ist das erste Mal, daß sich die Transmission und die Reflexion gleichzeitig erhöht haben. In der optischen Leitfähigkeit machen sich die beiden Anstiege in einem geringfügigen Abfall der Leitfähigkeit auf etwa $\sigma = 140 \text{ 1}/\Omega\text{cm}$ bei 3000 nm und $\sigma = 150 \text{ 1}/\Omega\text{cm}$ bei 2000 nm bemerkbar. Dieser Abfall der Leitfähigkeit um $10 \text{ 1}/\Omega\text{cm}$ bei 3000 nm und $40 \text{ 1}/\Omega\text{cm}$ bei 2000 nm ist jedoch erheblich geringer als für eine Sauerstoffkonzentration von $x = 0.1$ aus Abb. 2 zu erwarten gewesen wäre.

Um einmal die bisherigen Meßergebnisse zusammenzufassen. Die Temperprozesse T4, T5 und T6, die alle mit einem Sauerstoffpartialdruck von $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ mbar}$ und bei den Temperaturen $T_{\text{T4}} = 370^\circ\text{C}$, $T_{\text{T5}} = 500^\circ\text{C}$ und $T_{\text{T6}} = 612^\circ\text{C}$ durchgeführt wurden, haben im Vergleich mit den Abb. 33 und 2 zufriedenstellende Ergebnisse gebracht und zu einer stetigen Sauerstoffreduktion von $x_{\text{T4}} \simeq 0.94$, $x_{\text{T5}} \simeq 0.5$ auf schließlich $x_{\text{T6}} \simeq 0.25$ geführt. Der darauffolgende Temperprozeß T7, der mit dem gleichen Sauerstoffpartialdruck durchgeführt wurde, aber mit einer Temperatur von $T_{\text{T7}} = 698^\circ\text{C}$ auf eine Sauerstoffkonzentration von $x \simeq 0.2$ abzielte, zeigte wieder eine erhöhte Sauerstoffkonzentration von $x_{\text{T7}} \simeq 0.4$. Die zu hohe Sauerstoffkonzentration wurde auf die Wiederbeladung mit Sauerstoff beim Kontakt der Probe mit dem Atmosphärensauerstoff zurückgeführt. Die Wiederbeladung wurde dabei durch die hohe Prozeßtemperatur von $T_{\text{T7}} = 698^\circ\text{C}$ begünstigt. Daraufhin wurde im Temperprozeß T9 versucht, wieder mit einer niedrigeren Temperatur $T_{\text{T9}} = 451^\circ\text{C}$ und einem niedrigeren Sauerstoffpartialdruck von $P_{\text{O}_2} \leq 3 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ eine Sauerstoffkonzentration von $x \simeq 0.2$ zu erreichen. Dies schlug mit einem erreichten Wert von $x_{\text{T9}} \simeq 0.28$ fehl. Dieses letzte

Ergebnis des Temperprozesses T9 läßt vermuten, daß bereits bei einer niedrigeren Prozeßtemperatur von $T_{T9} = 451^\circ\text{C}$ eine erhebliche Wiederbelastung beim Abschreckvorgang stattfindet. Um dies bei einem höheren Sauerstoffpartialdruck als dem im Prozeß T9 verwendeten zu überprüfen, wurden in Temperprozeß T11 die gleichen Parameter wie in Temperprozesses T5 verwendet. Nur die Abschreckzeit wurde in etwa verdoppelt. Dies wurde dadurch erreicht, indem man die Probe nach dem Öffnen des Quarzrohres sehr langsam zur Öffnung des Quarzrohres brachte. Die Probe erfuhr dadurch bereits eine Abkühlung bei nahezu gleichbleibendem Sauerstoffpartialdruck. Somit hat sich die Kontaktzeit mit dem Sauerstoff der Atmosphäre verringert. Tabelle 12 zeigt die verwendeten Parameter. In Abb. 51 ist die Transmission

Probe:	r4.1T10 \rightarrow r4.1T11	Temperatur:	500 °C
Aufwärmphase:	1 h	P_{O_2} :	1 mbar
Temperzeit:	1 h	Ausgangs x:	≈ 0.28
Abschreckzeit:	ca. 1 min.	Erwartetes x:	≈ 0.5

Tabelle 12: Temperparameter der Probe r4.1T11

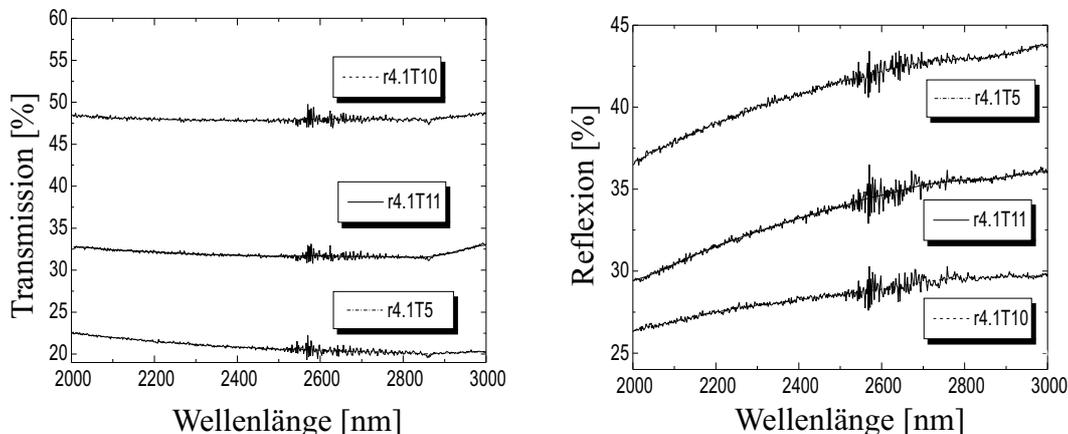


Abbildung 51: Transmission und Reflexion der Proben r4.1T5, r4.1T10 und r4.1T11

und die Reflexion der Probe r4.1T11 zu sehen. Sie liegt mit etwa $T = 33\%$ über den ganzen Spektralbereich um ca. 13% bei 3000 nm und um ca. 10% bei 2000 nm höher als die Transmission der Probe r4.1T5. Die Reflexion der Probe r4.1T11 liegt im Vergleich zur Probe r4.1T5 im ganzen Spektralbereich um etwa 8% niedriger, so daß sie einen Wert von $R = 36\%$ bei 3000 nm und

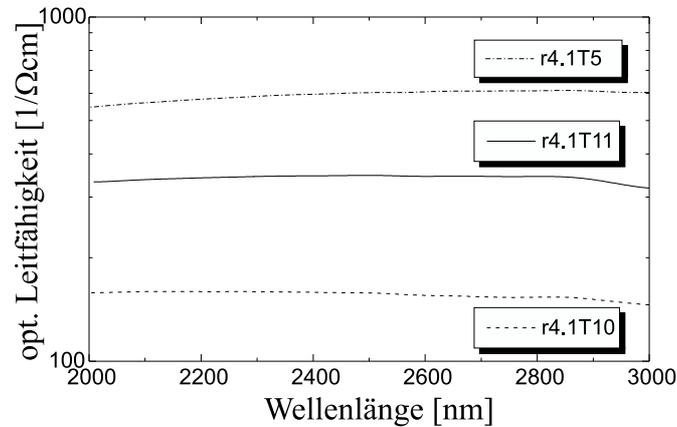


Abbildung 52: Optische Leitfähigkeit der Proben r4.1T5, r4.1T10 und r4.1T11

$R = 29\%$ bei 2000 nm hat. Die optische Leitfähigkeit in Abb. 52 hat damit einen Wert von $\sigma = 205 \text{ 1}/\Omega\text{cm}$ bei 2000 nm und bei 3000 nm. Damit liegt die Leitfähigkeit der Probe r4.1T11 bei 3000 nm um etwa $300 \text{ 1}/\Omega\text{cm}$ und bei 2000 nm um etwa $250 \text{ 1}/\Omega\text{cm}$ niedriger als die Leitfähigkeit der Probe r4.1T5. Die Abschätzung der Sauerstoffkonzentration der Probe r4.1T11 aus Abb. 2 ergibt einen Wert von $x \simeq 0.4$. Die Verringerung der Kontaktzeit im Vergleich zu Prozeß T5, hat zu einer geringeren Wiederbeladung bei Prozeß T11 geführt. Dieses Ergebnis bestätigt die Vermutung, daß auch schon bei Temperaturen um 500°C die Wiederbeladung mit Sauerstoff beim Abschreckvorgang eine entscheidende Rolle spielt.

Der entscheidende Parameter bei der Wiederbeladung ist die Kontaktzeit der Probe mit dem Sauerstoff der Atmosphäre. Diese Kontaktzeit hängt aber stark von der Art und Weise der Entfernung der Probe aus dem Quarzrohr ab. Der genaue Zusammenhang ist dabei nicht eindeutig festzulegen, da nach Öffnung des Quarzrohres die Verteilung des Sauerstoffpartialdruckes in der Probenkammer und die Temperatur der Probe selbst nicht mehr eindeutig zu bestimmen sind. Damit ist die Einführung der Kontaktzeit als genau variierbarer Temperparameter nicht sinnvoll. Eine unbestimmt variierende Kontaktzeit erschwert jedoch eine gezielte Einstellung der Sauerstoffkonzentration in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Dünnschichten erheblich.

Bei dem letzten in dieser Arbeit dargestellten Temperprozeß T12, wurde versucht, eine Sauerstoffkonzentration unterhalb des bisher in den Prozessen T1-T11 erreichten Minimums von $x \simeq 0.25$ zu erreichen.

Probe:	r4.1T11 → r4.1T12	Temperatur:	454°C
Aufwärmphase:	1.5 h	P _{O₂} :	≤ 10 ⁻⁴ mbar
Temperzeit:	1 h	Ausgangs x:	≈ 0.4
Abschreckzeit:	ca. 20 s	Erwartetes x:	≤ 0.1

Tabelle 13: Temperparameter der Probe r4.1T12

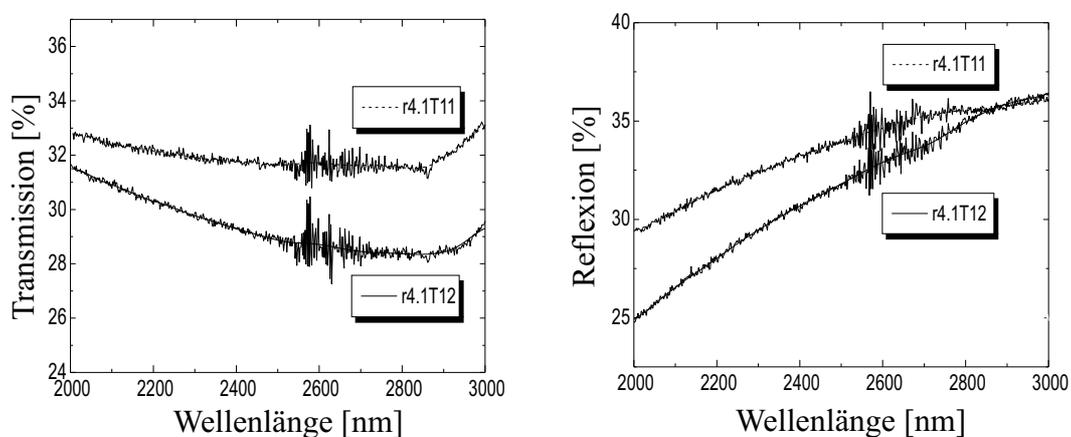


Abbildung 53: Transmission und Reflexion der Proben r4.1T11 und r4.1T12

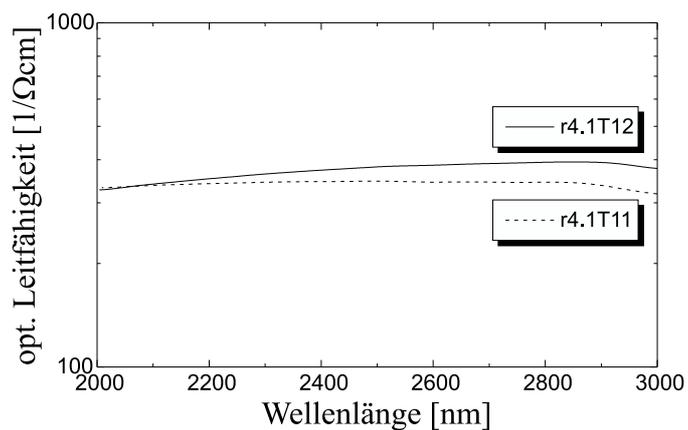


Abbildung 54: Optische Leitfähigkeit der Proben r4.1T11 und r4.1T12

Dabei wurde von der Argondurchflußmethode auf die zweite in Kapitel 5.2 beschriebene Methode mit dem Turbomolekularpumpstand übergegangen. Bei dieser Methode wird der Gesamtdruck in der Probenkammer auf 10^{-7} bar mit Hilfe des Turbomolekularpumpstandes verringert. Dabei verringert sich der Sauerstoffpartialdruck proportional zum Gesamtdruck. Die Tabelle 13 zeigt die dabei verwendeten Parameter. Die Transmission in Abb. 53 hat bei 3000 nm einen Wert von $T = 30\%$ und bei 2000 nm einen Wert von $T = 32\%$. Die Reflexion fällt von $R = 36\%$ bei 3000 nm auf $R = 25\%$ bei 2000 nm ab. Die sich daraus ergebende optische Leitfähigkeit beträgt $\sigma = 370 \text{ 1}/\Omega\text{cm}$ bei 3000 nm und $\sigma = 310 \text{ 1}/\Omega\text{cm}$ bei 2000 nm. Die damit aus Abb. 2 geschätzte Sauerstoffkonzentration beträgt $x \geq 0.4$. Auch damit wurde die angestrebte Sauerstoffkonzentrationsverringering unterhalb von $x \simeq 0.25$ nicht erreicht. Die Methode mit dem Turbomolekularpumpstand zur Verringerung des Sauerstoffpartialdruckes erscheint, im Vergleich zur Argondurchflußmethode, als weniger geeignet zur weiteren Verringerung der Sauerstoffkonzentration, da der angestrebte x -Wert noch weiter von dem erhaltenen x -Wert, als bei der Argondurchflußmethode, abweicht.

7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Untersuchungen zur Einstellung und Analyse des Sauerstoffgehaltes an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Dünnschichten durchgeführt. Zur Analyse des Sauerstoffgehaltes wurde ein optisches Verfahren verwendet. Durch Messung der Transmission und der Reflexion in einem Spektralbereich von 2000 nm bis 3000 nm wird mit Hilfe des im Rahmen dieser Arbeit erstellten Markov-Modells die optische Leitfähigkeit bestimmt. Aus den gewonnenen Werten der optischen Leitfähigkeit kann so auf den Sauerstoffgehalt in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ geschlossen werden.

Zur Einstellung des Sauerstoffgehaltes bei den YBCO-Dünnschichten wurde ein bei YBCO-Einkristallen bereits etabliertes Verfahren angewendet. Bei diesem Verfahren kann der Sauerstoffgehalt x der Einkristalle durch eine genaue Variation der Temperatur und des Sauerstoffpartialdruckes gezielt eingestellt werden.

Die in dieser Arbeit erzielten Meßergebnisse zeigen, daß eine sehr genaue Einstellung des Sauerstoffgehaltes in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Dünnschichten mit der in dieser Arbeit verwendeten Apparatur nicht möglich ist; eine Einstellung der Sauerstoffkonzentration auf $\Delta x \simeq \pm 0.2$ kann jedoch erreicht werden. Diese Ungenauigkeit wird möglicherweise durch eine höhere Diffusionskonstante für die Sauerstoffatome der Dünnschichten im Vergleich zu den Einkristallen begründet. Die erhöhte Diffusionskonstante bei Dünnschichten wird durch die in Kapitel 4.3 untersuchte Rauigkeit der Oberfläche der Dünnschichten begründet.

In Kapitel 3.7 wurde gezeigt, daß eine Variation der Schichtdicke einen erheblichen Einfluß auf die berechnete Leitfähigkeit hat. Der Fehler in der Leitfähigkeit und damit der Fehler in der Bestimmung der Sauerstoffkonzentration, der durch einen Fehler in der Schichtdicke hervorgerufen wird, ist aufgrund der Transzendenz der beiden Bestimmungsgleichungen des Markov-Modells aus Anhang A nicht analytisch bestimmbar. Die in Kapitel 6 dargestellten Ergebnisse wurden jedoch alle an der gleichen Probe r4.1 erzielt. Damit hat die Unsicherheit der Schichtdicke der Probe r4.1 zwar zur Folge, daß sich alle Leitfähigkeitskurven zu geringeren Werten verschieben, falls der Film dicker als die durch den Sputterprozeß bestimmten 150 nm ist. Die relative Lage der Leitfähigkeitskurven untereinander bleibt dabei jedoch gleich.

Soll das Analyseverfahren dazu verwendet werden, den Sauerstoffgehalt zweier verschiedener Proben miteinander zu vergleichen, ist eine genaue Kenntnis der Schichtdicken beider Proben notwendig.

Die genaue Dickenbestimmung derartig dünner Schichten ist schwierig. Interferometrische Methoden, zur Bestimmung der Dicke sehr dünner Schichten, setzen eine bessere Oberflächenqualität der Filme voraus. Untersuchungen

mit einem Alphastepper haben gezeigt, daß die Filmdicke der in dieser Arbeit verwendeten Proben durch die Oberflächenrauigkeit erheblich variiert.

8 Ausblick

Die Apparatur zur Einstellung des Sauerstoffgehaltes kann dahingehend verbessert werden, daß bei der Abkühlung der Probe auf Zimmertemperatur ein Kontakt der Probe mit dem Sauerstoff der Luft vermieden wird. Dies könnte man dadurch erreichen, daß die Probe bei geschlossenem Quarzrohr an den Rand des Rohrofens gezogen wird und dann im geschlossenen Quarzrohr auf einen mit Wasser gekühlten Kupferblock gebracht wird. Diese Abkühlung muß möglichst schnell stattfinden, da sich die Probe bei einer langsameren Abkühlung auf eine höhere Sauerstoffkonzentration einstellen kann (siehe Abb. 33).

Die Aussagen im Analyseverfahren des Sauerstoffgehaltes beziehen sich alle auf die Meßergebnisse von M. Grüniger aus Abb. 2. Die in dieser Abbildung angegebenen x -Werte sind auch über die Temperparameter, gemäß Abb. 33, beim Herstellungsprozeß bestimmt. Außerdem wurden diese Ergebnisse an Einkristallen erzielt. Eine Eichung der Leitfähigkeitsskala des Sauerstoffanalyseverfahrens für die Dünnsfilme mit Hilfe einer genaueren Bestimmungsmethode steht also noch aus.

A Anhang

$$\begin{aligned}
T = & -16 n^2 n_2 e^{-4\pi \frac{kd}{\lambda}} \left(-e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} n^2 n_2^2 - n - nk^2 n_2^2 - 4 n^3 n_2 e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} \right. \\
& + e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} k^2 + e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} - n - e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} n^2 - e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} n^3 - 2 n^2 k^2 - 3 n n_2^2 \\
& - 3 n^2 n_2^2 - n^3 n_2^2 - k^2 n_2^2 - 3 nk^2 + e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} n^3 n_2^2 + e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} k^2 n_2^2 \\
& - 4 n n_2 e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} + 8 n^2 n_2 e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} - e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} n n_2^2 + 2 e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} n^2 k^2 - e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} n k^2 \\
& + e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} k^4 + e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} n_2^2 + e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} n^4 - 3 n^2 - 3 n^3 - k^2 - n_2^2 - n^4 \\
& \left. + n e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} k^2 n_2^2 - 4 n n_2 e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} k^2 - k^4 \right)^{-1}
\end{aligned} \tag{54}$$

$$\begin{aligned}
R = & \left(-5 e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} n^2 n_2^2 - n - nk^2 n_2^2 - 4 n^3 n_2 e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} + e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} k^2 + e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} n \right. \\
& - 5 e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} n^2 - 5 e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} n^3 - 2 n^2 k^2 + n n_2^2 + n^2 n_2^2 - n^3 n_2^2 - k^2 n_2^2 \\
& + nk^2 + e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} n^3 n_2^2 + e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} k^2 n_2^2 - 4 n n_2 e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} + 24 n^2 n_2 e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} \\
& - 5 e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} n n_2^2 + 2 e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} n^2 k^2 - 5 e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} n k^2 + e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} k^4 + e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} n_2^2 \\
& + e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} n^4 + n^2 + n^3 - k^2 - n_2^2 - n^4 + n e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} k^2 n_2^2 - 4 n n_2 e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} k^2 \\
& \left. - k^4 \right) \left(-e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} n^2 n_2^2 - 1 n - nk^2 n_2^2 - 4 n^3 n_2 e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} + e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} k^2 \right. \\
& + e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} n - e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} n^2 - e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} n^3 - 2 n^2 k^2 - 3 n n_2^2 - 3 n^2 n_2^2 - n^3 n_2^2 \\
& - k^2 n_2^2 - 3 nk^2 + e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} n^3 n_2^2 + e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} k^2 n_2^2 - 4 n n_2 e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} \\
& + 8 n^2 n_2 e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} - e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} n n_2^2 + 2 e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} n^2 k^2 - e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} n k^2 + e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} k^4 + \\
& e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} n_2^2 + e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} n^4 - 3 n^2 - 3 n^3 - k^2 - n_2^2 - n^4 + n e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} k^2 n_2^2 \\
& \left. - 4 n n_2 e^{-8\pi \frac{kd}{\lambda}} k^2 - k^4 \right)^{-1}
\end{aligned} \tag{55}$$

Abbildungsverzeichnis

1	c-Achsenlänge in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration (Auszug aus [10])	5
2	optische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Photonenergie und der Sauerstoffkonzentration (Daten von M. Grüninger [9])	6
3	Skizze eines einfachen Modells	8
4	Skizze des Matrix-Modelles (Auszug aus [15])	10
5	Skizze des Markov-Modelles	13
6	Skizze der Reflexionsanteile R_n für den Fall einer einzelnen Schicht	19
7	Vergleich zwischen verschiedenen Leitfähigkeitsmodellen	21
8	Kristallstruktur der beiden Grenzfälle von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (Auszug aus [20])	22
9	Phasendiagramm von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (Auszug aus [21])	23
10	Skizze des Strahlenganges im Spektrometer	27
11	Der Reflexionseinsatz	29
12	Leitfähigkeiten zweier Siliziumwaver	30
13	Überprüfung der Reflexionseinsatzmodifikation	34
14	Vergleich des Gitterspektrometers mit einem FT-IR-Spektrometer	35
15	Transmissionsmessung an SrTiO_3	37
16	Reflexionsmessung an SrTiO_3	37
17	Transmission und Reflexion der Probe r3.4	38
18	Reflexionsanteile einer absorbierenden Schicht gefolgt von einer nichtabsorbierenden Schicht	39
19	Reflexion in Abhängigkeit des komplexen Brechungsindexes	40
20	Transmission in Abhängigkeit des komplexen Brechungsindexes	41
21	Transmission und Reflexion der Probe r6b	42
22	Optische Leitfähigkeit der Probe r6b in Abhängigkeit der Filmdicke d	43
23	Mikroskopaufnahme der Probe r5ann	44
24	Mikroskopaufnahme der Probe r6b	46
25	Mikroskopaufnahme der Probe r4	46
26	EDX-Analyse der Probe r4.1	48
27	EDX-Analyse der Probe r6b	48
28	REM-Aufnahme der Probe r6b	49
29	EDX-Analyse der Probe r5ann	49
30	EDX-Analyse der Probe r4.1T4	50
31	Alphastepperprofil der Probe r5ann	51
32	Alphastepperprofil der Probe r4.1	52
33	Sauerstoffkonzentration x in Abhängigkeit der Temperatur und des Sauerstoffpartialdruckes (Auszug aus [8])	53
34	Skizze des Temperaufbaus	55

35	Transmission und Reflexion der Proben r4.1 und r4.1T1	59
36	Optische Leitfähigkeit der Proben r4.1 und r4.1T1	59
37	Transmission und Reflexion der Proben r4.1T1 und r4.1T4	60
38	Optische Leitfähigkeit der Proben r4.1T1 und r4.1T4	61
39	Transmission und Reflexion der Proben r4.1T4 und r4.1T5	62
40	Optische Leitfähigkeit der Proben r4.1T4 und r4.1T5	63
41	Transmission und Reflexion der Proben r4.1T5 und r4.1T6	64
42	Optische Leitfähigkeit der Proben r4.1T5 und r4.1T6	64
43	Transmission und Reflexion der Proben r4.1T6 und r4.1T7	65
44	Optische Leitfähigkeit der Proben r4.1T6 und r4.1T7	66
45	Transmission und Reflexion der Proben r4.1T7 und r4.1T8	67
46	Optische Leitfähigkeit der Proben r4.1T7 und r4.1T8	68
47	Transmission und Reflexion der Proben r4.1T8 und r4.1T9	69
48	Optische Leitfähigkeit der Proben r4.1T8 und r4.1T9	69
49	Transmission und Reflexion der Proben r4.1T9 und r4.1T10	70
50	Optische Leitfähigkeit der Proben r4.1T9 und r4.1T10	71
51	Transmission und Reflexion der Proben r4.1T5, r4.1T10 und r4.1T11	72
52	Optische Leitfähigkeit der Proben r4.1T5, r4.1T10 und r4.1T11	73
53	Transmission und Reflexion der Proben r4.1T11 und r4.1T12	74
54	Optische Leitfähigkeit der Proben r4.1T11 und r4.1T12	74

Tabellenverzeichnis

1	Reflexionsanteile für den Fall einer einzelnen Schicht	19
2	Zusammenstellung der Proben	32
3	Reflexionsanteile der einzelnen Grenzschichten für die Filmdicke der Probe r3.4 in Abhängigkeit von n und k	40
4	Temperparameter der Probe r4.1T1	58
5	Temperparameter der Probe r4.1T4	60
6	Temperparameter der Probe r4.1T5	62
7	Temperparameter der Probe r4.1T6	64
8	Temperparameter der Probe r4.1T7	65
9	Temperparameter der Probe r4.1T8	67
10	Temperparameter der Probe r4.1T9	69
11	Temperparameter der Probe r4.1T10	70
12	Temperparameter der Probe r4.1T11	72
13	Temperparameter der Probe r4.1T12	74

Literatur

- [1] H.K. Onnes, Akad. Van Wetenschappen (Amsterdam) 14 (1911) 113
- [2] J.G. Bednorz, K.A. Müller, Z. Phys. 64 (1986) 189
- [3] J. Bardeen, S.L. Cooper, D. Schrieffer, Phys. Rev. 108 (1957) 1175
- [4] M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, C.W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 908
- [5] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys. 27, 1209 (1988)
- [6] Z.Z. Sheng, A.M. Herman, Nature 332, 55, 138, (1988)
- [7] P. Richter, Dissertation, Uni-Frankfurt (200?)
- [8] T.B. Lindemer, J.F. Hunley, J.E. Gates, A.L. Sutton, Jr., J. Brynstad, C.R. Hubbard, J. Am. Ceram. Soc., 72 [10] 1775-88 (1989)
- [9] M. Grüninger, Dissertation, Universität Groningen (1999)
- [10] B. Wuyts, Dissertation, Katholieke Universiät Leuven (1995)
- [11] K. Fischer, N.M. Chebotaev, S. Naumov, Journal of Crystal Growth 132 (1993) 444-450
- [12] Born & Wolf, Principles of Optics, Pergamon Press, London (1959), S. 608 ff.
- [13] E. Hecht, A. Zajac, Optics, Addison-Wesley-Verlag (1974), S. 77 ff.
- [14] M. Grüninger, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe(1994)
- [15] E. Hecht, A. Zajac, Optics, Addison-Wesley-Verlag (1974), S. 311 ff.
- [16] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery, Numerical Receptions in C: the art of scientific computing, Cambrige Univ. Press (1992)
- [17] F. Ferschl, Markovketten, Springer Verlag (1970)
- [18] M. Grüninger, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe(1994)
- [19] J. Münzel, Dissertation, Universität Karlsruhe(1995)

- [20] J.D. Jorgensen, B.W. Veal, A.P. Paulikas, L.J. Nowicki, G.W. Crabtree, H. Claus, W.K. Kwok, Phys. Rev. B 41 (1990) 1863-77
- [21] J. Rossat-Mignod, L.P. Regnault, P. Burlet, J.Y. Henry, G. Laperlot, Physica B 169 (1991) 58-65
- [22] K. Widder, Dissertation, Universität Karlsruhe(1995)
- [23] K. Widder, Dissertation, Universität Karlsruhe(1995)
- [24] C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, Wiley-Verlag (1973)
- [25] Firma Aurel GmbH, Postfach 1109, 86881 Landsberg
- [26] Firma Artas GmbH, Hopfenweg 22, 93197 Zeitlarn
- [27] R.W.G. Wyckoff, Crystal structures, Volume 2, Inorganic compounds, Interscience Publishers, S. 394
- [28] E.D. Palik, Handbook of optical constants of solids I, Academic Press, S. 286 ff.
- [29] Fourier-Transform-Spektrometer der Firma Bruker Optik, Typ Vektor 22
- [30] J.L. Servoin, Y. Luspain, F. Gervais, Phys. Rev. B 22, 5501 (1980)
- [31] M. Cardona, Phys. rev. 140, A651 (1965)
- [32] D. Bäuerle, W. Braun, V. Saile, G. Sprüssel, E.E. Koch, z. Physik B 29, 179 (1978)
- [33] E.D. Palik, Handbook of optical constants of solids I, Academic Press, S. 1037 ff.
- [34] W. Albrecht, Dissertation, RWTH-Aachen (1993)
- [35] Polarisationsmikroskop mit optischen Komponenten von der Firma Zeiss
- [36] B. Wuyts, Dissertation, Katholieke Universiät Leuven (1995)
- [37] Rasterelektronenmikroskop von der Firma Zeiss, Typ DSM 940 A
- [38] H. Kirschner, B. Kuppelhuber-Bitschnau, Röntgenstrukturanalyse, Vieweg-Verlag (1994)
- [39] Firma Crystal GmbH, Ostendstr. 2-14, 12459 Berlin

- [40] A. Erb, B. Greb, G. Müller-Vogt, *Physica C* 259 (1996) 83-91
- [41] K. Widder, *Dissertstion, Universität Karlsruhe*(1995)
- [42] Firma Messer Griesheim GmbH, Fütingsweg 34, 47805 Krefeld

Danksagung

Herrn Prof. Dr. H. G. Roskos möchte ich für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe und die Übernahme des Referats danken.

Herrn Prof. Dr. E. Mohler danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Roskos danke ich für die Zusammenarbeit, insbesondere Herrn P. Richter und Herrn T. Bauer, die mich in der Zeit meiner Diplomarbeit tatkräftig unterstützten. Herrn A. Fischer danke ich für die Inspiration bezüglich des Markov-Modelles.

Den restlichen Mitarbeitern des Physikalischen Instituts danke ich für die jederzeitige Hilfsbereitschaft.

Herrn Dr. G. Jakob danke ich für die Bereitstellung der YBCO-Proben. Herrn M. Grüninger danke ich für die zur Verfügungstellung seiner Daten und die Diskussion derselbigen.

Den Mitarbeitern der Feinmechanikwerkstatt möchte ich für die tollen Arbeiten danken, ohne welche diese Diplomarbeit nicht möglich gewesen wäre. Den Mitarbeitern der Elektronikwerkstatt danke ich für die hin und wieder notwendige Instandsetzung des Gitterspektrometers.