

Fakultät für Physik und Astronomie
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

BACHELORARBEIT
im Studiengang Physik

vorgelegt von
Jakob Henz
aus Heidelberg

2019

**Entwurf, Implementierung und
Charakterisierung eines Aufbaus zur
Durchführung von
Anodisationspektroskopie**

Die Bachelorarbeit wurde von Jakob Henz
ausgeführt am
Kirchhoff-Institut für Physik
unter der Betreuung von
Herrn Priv.-Doz. S. Kempf

Anodisationsspektroskopie ist ein Analyseverfahren, mit dessen Hilfe Tiefen- und Rauheitsprofile metallischer Mehrschichtstrukturen erstellt werden können. In der Arbeitsgruppe, in der die vorliegende Arbeit durchgeführt wurde, soll diese Methode zukünftig die systematische Untersuchung der Qualität von Nb/Al-AlO_x/Nb-Dreischichtstrukturen ermöglichen, die die Grundlage der in der Arbeitsgruppe hergestellten Josephson-Kontakte bilden. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Messaufbau für die Anodisationsspektroskopie entworfen, implementiert und charakterisiert. In diesem Zusammenhang wurde insbesondere das Anodisationsverhalten von aus Niob und Aluminium bestehenden Schichtstrukturen systematisch untersucht. Die gemessenen Anodisationsprofile sind konsistent mit den in der Literatur veröffentlichten Ergebnissen anderer Gruppen. Ferner konnte gezeigt werden, dass sich der Messaufbau zur Bestimmung der Dicke von Niobschichten und der Oberflächenrauheit metallischer Grenzflächen eignet. Zuletzt wurde ein in der Literatur bekanntes, jedoch bisher unverstandenes Phänomen, das bei der Anodisation von Aluminiumschichten auftritt, analysiert. Hierbei konnten mögliche Ansätze zur Optimierung der Messmethode bei diesen Schichtsystemen gefunden werden.

Design, implementation and characterization of a setup for performing anodization spectroscopy

Anodization spectroscopy is an analysis method for determining depth and roughness profiles of metallic multilayer structures. Within our research group, this method is supposed to be used in future for systematically investigating the quality of Nb/Al-AlO_x/Nb trilayer structures which form the basis of the Josephson junctions fabricated within our working group. Within this context, a setup for performing anodization spectroscopy was designed, implemented and characterized. In particular, the anodization behaviour of niobium and aluminum thin-film structures was systematically investigated. The measured anodization profiles are consistent with data reported in literature. Furthermore, the suitability of the measurement setup for the determination of the thickness of thin-film layers and interface roughness was shown. Additionally an unexplained effect occurring during the anodization of aluminum films was reinvestigated. Here, a possible explanation was found which might help to optimize the measurement method in the future.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Josephson-Tunnelkontakte	3
2.1.1	Josephson-Effekte	3
2.1.2	Strom-Spannungs-Kennlinie eines Josephson-Tunnelkontakts	4
2.2	Anodisationsspektroskopie	6
2.2.1	Chemische Reaktionen während der Elektrolyse	8
2.2.2	Wachstum des Oxidfilms bei der Anodisation	9
2.2.3	Limitierung der erreichbaren Dicke bei der Anodisation	12
2.2.4	Praktische Aspekte der Anodisation	13
3	Experimentelle Methoden	17
3.1	Herstellung der Schichtstrukturen	17
3.2	Funktionsweise der Konstantstromquelle	19
3.3	Experimenteller Aufbau	21
4	Experimentelle Ergebnisse	23
4.1	Überprüfung der Funktionsfähigkeit des Messaufbaus	23
4.2	Analyse der gemessenen Anodisationsprofile	25
4.2.1	Anodisationsprofile von Einschichtstrukturen	25
4.2.2	Anodisationsprofile von Nb/Al-Zweischichtstrukturen	27

4.2.3	Anodisationsprofile von Nb/Al-(AlO _x)/Nb-Dreischichtstrukturen . . .	29
4.3	Schichtdickenlimitationen bei der Anodisation	36
5	Zusammenfassung und Ausblick	41
	Literaturverzeichnis	43

1. Einleitung

Unser physikalisches Verständnis ist in vielen Punkten durch die Genauigkeit der verfügbaren Detektoren limitiert. Dementsprechend steht die Entwicklung neuartiger Detektoren stets im Fokus des Interesses. Im Bereich der Röntgenspektroskopie haben metallische magnetische Kalorimeter, wie sie beispielsweise in dieser Arbeitsgruppe gebaut werden, ein großes Potential gezeigt [Fle05]. Diese übersetzen den Energieeintrag eines Teilchens in eine magnetische Flussänderung, welche mit einem supraleitendem Quanteninterferenzdetektor (SQUID) gemessen wird [Cla04].

Bei einem SQUID handelt es sich um eine supraleitende Leiterschleife, die durch einen oder mehrere Josephson-Tunnelkontakte unterbrochen ist. Ein Josephson-Kontakt stellt hierbei eine schwache elektrische Verbindung zwischen zwei supraleitenden Elektroden dar, welche sehr häufig durch eine dünne Isolatorschicht realisiert wird. Die Basis für die Funktionsweise eines SQUIDs ist, dass sich der Zustand der Cooper-Paare in einem Supraleiter durch eine makroskopische Wellenfunktion beschreiben lässt. Hieraus folgen zum einen die Quantisierung des magnetischen Flusses in einer geschlossenen Leiterschleife [Lon50] und zum anderen die Josephson-Effekte, die das kohärente Tunneln von Cooper-Paaren durch die Potentialbarriere beschreiben [Jos62].

Zur Verwendung einer großen Anzahl an SQUIDs in Detektorarrays ist es notwendig, diese zuverlässig mit den im Entwurf vorgesehenen Eigenschaften herstellen zu können. Besonders wichtig ist hierbei die Qualität der Josephson-Tunnelkontakte, welche einen wesentlichen Einfluss auf das Verhalten eines SQUIDs haben. Um die Qualität der eingesetzten SQUIDs zu optimieren, wurden von der Arbeitsgruppe in der Vergangenheit systematisch verschiedene Herstellungsparameter variiert. Hierzu wurde für jeden Parametersatz eine Charge Josephson-Kontakte und SQUIDs hergestellt und die physikalischen, insbesondere die elektrischen Eigenschaften der Bauteile experimentell bestimmt. Da es sich bei diesem Verfahren um einen relativ zeit- und arbeitsintensiven Prozess handelt, war es Ziel dieser Arbeit, die Verwendung der Anodisationsspektroskopie als Charakterisierungsmethode zu etablieren. Mit Hilfe dieser Methode können bei Raumtemperatur auf einfache Art und Weise Erkenntnisse über die Eigenschaften von Nb/Al-AlO_x/Nb-Dreischichtstrukturen erlangt werden, welche die Grundlage der in dieser Arbeitsgruppe verwendeten Josephson-Kontakte darstellen. Hierzu wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Messaufbau für die Anodisationsspektroskopie entworfen und charakterisiert. Anschließend wurden einfache metallische Schichtstrukturen anodisiert und die gewonnenen Ergebnisse mit den in der Literatur zusammengefassten Ergebnissen anderer Gruppen sowie mit

dem aus der Theorie erwarteten Verhalten verglichen.

In Kapitel 2 werden die zum Verständnis dieser Arbeit notwendigen physikalischen Grundlagen beschrieben. Zunächst werden die Josephson-Gleichungen hergeleitet. Auf dieser Basis wird die Strom-Spannungs-Kennlinie eines Josephson-Kontakts erläutert und einige charakteristische Parameter diskutiert, welche zur Beurteilung der Qualität eines Josephson-Tunnelkontakts herangezogen werden können. Anschließend werden die physikalischen Grundlagen der Anodisationsspektroskopie beschrieben. Hierbei wird zunächst auf die während der Anodisation stattfindenden chemischen Reaktionen sowie auf das Wachstum des Oxidfilms eingegangen. Anschließend werden Prozesse besprochen, die die Anodisation limitieren, und der Wissensstand der Anodisationsspektroskopie von Nb/Al-AlO_x/Nb-Mehrschichtstrukturen zusammengefasst.

In Kapitel 3 werden die verwendeten experimentellen Methoden erläutert. Zunächst wird der Fertigungsprozess der für die Anodisationsspektroskopie hergestellten Schichtstrukturen beschrieben. Im Anschluss daran wird der experimentelle Aufbau vorgestellt.

In Kapitel 4 werden die experimentellen Ergebnisse zusammengefasst. Zuerst wird die Charakterisierung des entworfenen Messaufbaus beschrieben. Anschließend werden die gemessenen Anodisationsprofile verschiedener Schichtstrukturen diskutiert. Hierbei wird zum einen auf die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sowie auf deren Konsistenz mit der Literatur eingegangen. Zum Anderen wird die Eignung der Anodisationsspektroskopie zur Messung von Schichtdicken und Oberflächenrauheiten untersucht. Zuletzt wird auf Prozesse eingegangen, die die Schichtdicke anodisierter Strukturen limitieren.

2. Theoretische Grundlagen

Zu Beginn dieses Kapitels werden die für die weitere Diskussion wichtigen Grundlagen über Josephson-Tunnelkontakte zusammengefasst. Im Anschluss wird das im Rahmen dieser Arbeit in der Arbeitsgruppe eingeführte Analyseverfahren der Anodisationsspektroskopie zur Beurteilung der Qualität von metallischen Mehrschichtstrukturen beschrieben.

2.1 Josephson-Tunnelkontakte

In diesem Abschnitt werden die für diese Arbeit relevanten physikalischen Grundlagen von Josephson-Tunnelkontakten dargelegt. Zunächst werden die Josephson-Effekte diskutiert. Anschließend werden anhand einer gemessenen Strom-Spannungskennlinie die charakteristischen Parameter eines Josephson-Tunnelkontakts besprochen, welche typischerweise zur Beurteilung der Qualität eines solchen Kontakts verwendet werden.

2.1.1 Josephson-Effekte

Bei einem Josephson-Kontakt handelt es sich um zwei supraleitende Elektroden, zwischen denen eine schwache elektrische Verbindung besteht. Diese kann beispielsweise durch eine normalleitende oder isolierende Schicht realisiert werden. Ist die Schicht hinreichend dünn, so können Cooper-Paare kohärent durch die Barriere tunneln [Jos62].

Der Zustand der Cooper-Paare in einem Supraleiter kann durch die makroskopische Wellenfunktion

$$\Psi(\vec{r}) = \sqrt{n_s} e^{i\phi(\vec{r})} \quad (2.1)$$

beschrieben werden [Bar57]. Hierbei bezeichnet $\phi(\vec{r})$ die Phase der makroskopischen Wellenfunktion und n_s ist die Anzahldichte der Cooper-Paare. Unter der Annahme, dass der Josephson-Kontakt aus zwei identischen supraleitenden Elektroden besteht, welche durch die schwach miteinander gekoppelten makroskopischen Wellenfunktionen Ψ_1 und Ψ_2 beschrieben werden, können die beiden sogenannten Josephson-Gleichungen hergeleitet werden [Ens05]:

$$I_s = I_c \sin(\varphi), \quad (2.2)$$

$$\dot{\varphi} = \frac{2\pi}{\Phi_0} U. \quad (2.3)$$

Gleichung 2.2 wird als erste Josephson-Gleichung bezeichnet und beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Suprastrom I_s , der zwischen den supraleitenden Elektroden fließt, und der Phasendifferenz $\varphi = \phi_2 - \phi_1$ der beiden makroskopischen Wellenfunktionen. Die Größe I_c in Gleichung 2.2 wird kritischer Strom genannt und gibt den maximalen Suprastrom an, der durch einen Josephson-Kontakt fließen kann. Er hängt ab von der Fläche des Kontakts, der Anzahldichte der Cooper-Paare in den supraleitenden Elektroden sowie von der Kopplungsstärke der beiden Elektroden.

Gleichung 2.3 wird zweite Josephson-Gleichung genannt. Sie beschreibt den Zusammenhang zwischen der an einem Josephson-Kontakt anliegenden Spannung U und der zeitlichen Änderung der Phasendifferenz $\dot{\varphi}$. Hierbei ist $\Phi_0 = 2,07 \cdot 10^{-15} \text{ V s}$ das magnetische Flussquant. Durch Kombination von Gleichung 2.2 und 2.3 erkennt man, dass für den Fall, dass eine konstante Spannung U über dem Josephson-Kontakt abfällt, ein oszillierender Strom $I_s = I_c \sin(\omega_J t + \varphi_0)$ durch den Kontakt fließt, dessen Frequenz

$$\nu_J = \frac{\omega_J}{2\pi} = \frac{1}{\Phi_0} U = 483,6 \frac{\text{MHz}}{\mu\text{V}} U \quad (2.4)$$

proportional zur über dem Kontakt abfallenden Spannung ist.

2.1.2 Strom-Spannungs-Kennlinie eines Josephson-Tunnelkontakts

Abbildung 2.1 zeigt eine im Rahmen dieser Arbeit gemessene Strom-Spannungs-Kennlinie eines Nb/Al-AlO_x/Nb-Josephson-Tunnelkontakts, der in der Arbeitsgruppe hergestellt wurde. Der Kontakt besteht aus zwei supraleitenden Elektroden aus Niob, zwischen denen eine oberflächlich oxidierte Aluminiumschicht liegt. Das Aluminiumoxid fungiert hierbei als Tunnelbarriere des Kontakts. Bei der Messung der dargestellten Strom-Spannungs-Kennlinie wurde ein Strom von außen in den Kontakt eingepreßt und die über dem Kontakt abfallende Spannung gemessen.

Vom Ursprung aus wird die Kennlinie in Pfeilrichtung durchlaufen. Der eingepreßte Strom I kann bis zum Erreichen des kritischen Stroms I_c als reiner Suprastrom getragen werden. In diesem Fall stellt sich eine konstante Phasendifferenz φ über dem Kontakt gemäß der ersten Josephson-Gleichung ein, sodass gemäß der zweiten Josephson-Gleichung keine Spannung über dem Kontakt abfällt. Mit Überschreiten des kritischen Stroms I_c muss ein zusätzlicher Quasiteilchenstrom fließen, der jedoch mit einem Spannungsabfall über dem Kontakt verbunden ist. Nahe der sogenannten Gap-Spannung U_g steigt die Kennlinie steil an. Für Spannungen $U > U_g$ sind Cooper-Paare in großer Zahl aufgebrochen, weshalb die Kennlinie für Spannungen $U > U_g$ dem ohmschen Gesetz $I_N = U/R_N$ folgt. Hierbei bezeichnet R_N den Normalwiderstand des Josephson-Tunnelkontakts. Reduziert man den eingepreßten Strom ausgehend von diesem ohmschen Bereich wieder, so zeigt sich zuerst an der Proximity-Struktur ein hysteretisches Verhalten. Der zugrundeliegende Proximity-

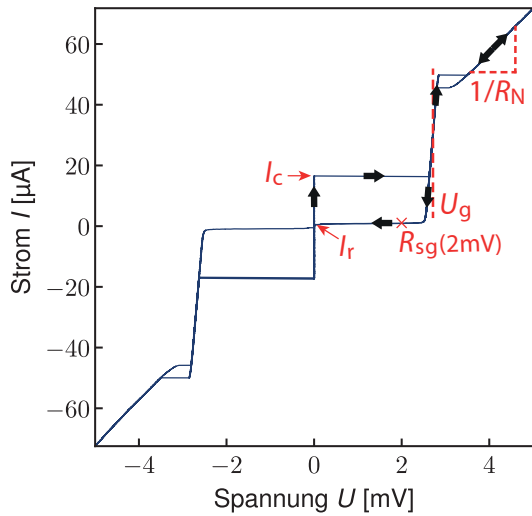


Abb. 2.1: Im Rahmen dieser Arbeit gemessene Strom-Spannungs-Kennlinie eines Nb/Al-AlO_x/Nb-Josephson-Tunnelkontakts. Die schwarzen Pfeile geben die Richtung an, in der die Kurve ausgehend vom Ursprung durchlaufen wird. In rot sind charakteristische Parameter eines Josephson-Kontakts gekennzeichnet.

Effekt [McM68], welcher an der Grenzschicht zwischen Normal- und Supraleitern auftritt, kann auf die auf der Basiselektrode liegende Aluminiumschicht zurückgeführt werden. Bei fortlaufender Reduktion des eingepprägten Stroms geht die Spannung nicht schlagartig auf Null zurück, sondern durchläuft eine weitere Hysterese. Dieser sogenannte Subgap-Bereich folgt aus der noch in den Quasiteilchen steckenden kinetischen Energie. Diese muss erst abgegeben werden, damit die Quasiteilchen wieder eingefangen werden können. Erst beim Rückkehrstrom I_r fällt keine Spannung mehr über dem Kontakt ab.

Eine genauere Beschreibung der Dynamik eines Josephson-Tunnelkontakts liefert das RCSJ-Modell¹, das in der Literatur ausführlich diskutiert wird [Cla04, Buc08]. Im Folgenden wird daher lediglich auf die aus der Kennlinie ersichtlichen charakteristischen Größen eingegangen, die allgemein zur Beurteilung der Qualität eines Josephson-Kontakts herangezogen werden.

- **Die Gap-Spannung U_g** ist ein Charakteristikum für die supraleitenden Elektroden. Sie hängt über die Beziehung $eU_g = \Delta_1 + \Delta_2$ mit den Energielücken Δ_1 und Δ_2 der beiden Elektroden zusammen. Für Niob erwartet man bei $T = 4,2\text{ K}$ Werte im Bereich von 2,83 mV bis 2,93 mV [Car90]. Die Energielücken können durch einige Phänomene reduziert werden. Zum einen können beispielsweise der Proximity-Effekt und mechanische Spannungen in den Elektroden die Gap-Spannung herabsetzen. Zum anderen wird die Gap-Spannung reduziert, wenn die Dicke der Elektroden im Bereich oder wesentlich kleiner als die London'sche Eindringtiefe λ_L ist.
- **Der kritische Strom I_c** beeinflusst die Eigenschaften vieler Josephson-Kon-

¹Abkürzung für „Resistively and Capacitively Shunted Junction-Modell“.

takte beinhaltender Bauteile, beispielsweise SQUIDs, maßgeblich. Je nach Verwendung der Josephson-Kontakte wird ein anderer Wert für den kritischen Strom I_c benötigt. Dieser reduziert sich mit steigender Dicke der Tunnelbarriere und ist proportional zur Fläche A eines Josephson-Kontakts. Folglich ist es sehr wichtig, die lateralen und horizontalen Maße der Tunnelbarriere akkurat einstellen zu können. Nimmt man an, dass die Tunnelprozesse von Cooper-Paaren und Quasiteilchen identisch sind, hat der Normalwiderstand R_N die reziproken geometrischen Abhängigkeiten. Das Produkt aus dem kritischen Strom I_c und dem Normalwiderstand R_N , das sogenannte $I_c R_N$ -Produkt, stellt somit eine von den Dimensionen des Kontakts unabhängige Kenngröße da. Allerdings spielt die Mikrostruktur der Barriere eine große Rolle, da in der Realität Inhomogenitäten in der Tunnelbarriere und parasitäre Effekte am Rand des Josephson-Kontakts das ideale Tunneln von Cooper-Paaren verhindern.

- **Der Subgap-Widerstand** R_{sg} ist ein Maß für die Dämpfung thermisch angeregter Quasiteilchen unterhalb der Gap-Spannung. Der Subgap-Widerstand ist spannungsabhängig. Üblicherweise misst man den Subgap-Widerstand bei einer Spannung von $U = 2 \text{ mV}$ und bildet den Quotienten mit dem Normalwiderstand R_N des Kontakts, um vergleichbare und flächenunabhängige Werte zu erhalten. Für hochwertige Josephson-Kontakte erwartet man $R_{sg}/R_N > 10$.
- **Der normierte Rückkehrstrom** I_r/I_c sollte möglichst geringe Werte annehmen, da hohe Rückkehrströme auf mikroskopische Kurzschlüsse zwischen den Supraleitern hindeuten. Dies geschieht beispielsweise, wenn die untere Elektrode nicht vollständig von der Tunnelbarriere bedeckt ist.

Aus den beschriebenen charakteristischen Größen wird ersichtlich, dass Josephson-Kontakte hoher Qualität einige Anforderungen erfüllen müssen. Dazu gehören insbesondere homogene Metallschichten ohne mechanische Spannungen sowie möglichst konstante Maße und eine geringe Oberflächenrauheit der Kontaktflächen [Kur88, Ima92].

2.2 Anodisationspektroskopie

Bei der Anodisationspektroskopie handelt es sich um ein Verfahren zur Erstellung von Tiefenprofilen dünner metallischer oder halbleitender Ein- und Mehrschichtstrukturen [Kro81, Hug85]. Abbildung 2.2 zeigt eine schematische Darstellung des hierfür typischerweise verwendeten experimentellen Aufbaus.

Für das Verfahren wird ein Elektrolyt auf eine klar definierte Probenfläche gegeben. Die zu charakterisierende Probe wird außerhalb der Probenfläche elektrisch kontak-

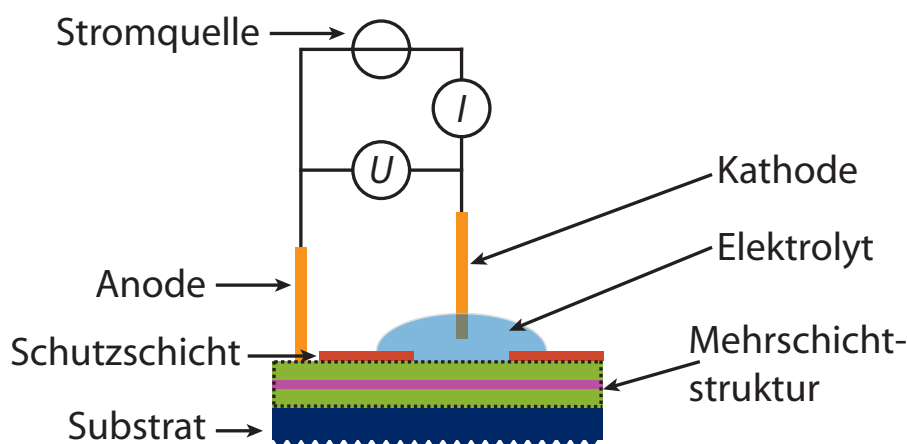


Abb. 2.2: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Durchführung einer Anodisationsspektroskopie.

tiert und eine inerte Kathode, zumeist Platin, wird in das Elektrolyt getaucht. Es wird ein konstanter Strom eingepreßt und es wird die zwischen den Elektroden abfallende Spannung gemessen. Im Elektrolyt kommt es zur Elektrolyse von Wasser. Während sich an der Kathode Wasserstoff bildet, oxidiert die als Anode fungierende Probe. Somit steigt der Widerstand der Probe durch die sich bildende Oxidschicht und aufgrund des konstant gehaltenen Stroms I auch die Spannung zwischen den beiden Elektroden an. Für ein homogenes Material geschieht dies mit einer charakteristischen Rate $\frac{dV}{dt}$. Strukturänderungen in der Probe äußern sich somit als Variationen in der charakteristischen Spannungsänderungsrate $\frac{dV}{dt}$. Die zwischen den Elektroden abfallende Spannung korreliert mit der Höhe der Oxidschicht. Somit können die Dicken einzelner Lagen und ihre Übergänge in Mehrschichtstrukturen untersucht werden. Es kann eine vertikale Auflösung besser als 1 nm erreicht werden [Bla94].

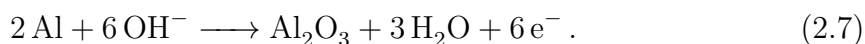
In Abschnitt 2.2.1 werden zunächst die beim elektrolytischen Teil der Anodisation ablaufenden chemischen Prozesse näher betrachtet und es werden für die zeitliche Entwicklung der oxidierten Schichtdicke und abfallenden Spannung Formeln hergeleitet. In 2.2.2 wird die während der Anodisation im Metall stattfindende Ionenbewegung diskutiert. Anschließend wird in Abschnitt 2.2.3 auf Effekte eingegangen, welche die Dicke der anodisierten Strukturen begrenzen. Schließlich wird in 2.2.4 der aktuelle Wissensstand zur Anodisationsspektroskopie von aus Niob und Aluminium bestehenden Mehrschichtstrukturen zusammengefasst.

2.2.1 Chemische Reaktionen während der Elektrolyse

Die chemischen Reaktionen, welche während einer Elektrolyse ablaufen, sind von vielen Faktoren abhängig. Unter anderem haben das verwendete Elektrolyt, die Temperatur, die Stromdichte und das Kathodenmaterial einen Einfluss. Bei der Anodisationsspektroskopie finden idealerweise folgende Reaktionen an den Elektroden statt: An der Kathode reduziert sich Oxonium zu Wasserstoff und Wasser:



An der Anode oxidiert das Metall, das im Kontakt mit dem Elektrolyt steht. Für Niob und Aluminium ergeben sich die folgenden Reaktionen:



In dem durch die obigen Reaktionsgleichungen dargestellten Fall ist eine Ladungseffizienz von $\lambda = 1$ gegeben, da alle teilnehmenden Elektronen zur Oxidation der Anode beitragen. Unerwünschte Nebenreaktionen können zu einer Ladungseffizienz $\lambda < 1$ führen. Zu diesen Nebenreaktionen gehört unter anderem der Übergang von Metallionen oder Metalloxid in das Elektrolyt oder die Bildung von Sauerstoffmolekülen an der Anode. Diese entweichen als Gas und tragen nicht zur Oxidation der Metallschicht bei. Aluminium beispielsweise ist in vielen Säuren löslich, sodass sich bei der Anodisation im sauren Bereich poröse Oxide bilden. Solche Oxide sind löchrig und erlauben somit das Eindringen von Elektrolyt in die Oxidschicht. Dies beeinflusst durch die Verkleinerung der Barriere die zwischen den Elektroden abfallende Spannung. Weiterhin kann dieser Prozess von der Menge des bereits gelösten Oxids abhängig sein. Dies führt zu einer möglicherweise zeitabhängigen Ladungseffizienz während der Anodisation. Dementsprechend sind Elektrolyte, in denen die Anode löslich ist, nicht für die Anodisationsspektroskopie geeignet. Ist das Metall nicht löslich, spricht man von einem barriereartigen Oxid. Aluminium bildet solche Oxide durch die Anodisation in salzhaltigen Elektrolytlösungen [Des89]. Bei der Anodisationsspektroskopie von Metallen wird aus diesem Grund für gewöhnlich eine 0,4 molare Lösung von Ammoniumpentaborat in einer 3:2 Ethylenglycol-Wasser Mischung verwendet [Bla94].

Berücksichtigt man die Ladungseffizienz λ kann für die oxidierte Masse des Metalls m in Abhängigkeit von der zugeführten Ladung Q eine Form des Faradayschen Gesetzes aufgestellt werden:

$$m = Q \lambda \frac{M}{n_z F} . \quad (2.8)$$

Dabei ist M die molare Masse des Metalls, n_z ist die zur Oxidation benötigte Anzahl Elektronen pro Atom und $F \approx 9,65 \cdot 10^4 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$ ist die Faraday-Konstante. Teilt man Gleichung 2.8 durch die Dichte des Metalls sowie die Fläche, die anodisiert wird, und leitet den entsprechenden Ausdruck zeitlich ab, so erhält man:

$$\frac{dz}{dt} = j\lambda \frac{M}{\rho n_z F}. \quad (2.9)$$

Hierbei ist z die Tiefe, bis zu der das Metall oxidiert ist, ρ seine Massendichte und j ist die Stromdichte. Durch Multiplikation mit dem differentiellen elektrischen Feld $E_{\text{dif}} = \frac{dV}{dz}$ im Metall erhält man:

$$\frac{dV}{dt} = j\lambda \frac{M E_{\text{dif}}}{\rho n_z F}. \quad (2.10)$$

Gleichung 2.10 macht deutlich, dass während der Anodisation sowohl die Stromdichte j als auch die Ladungseffizienz konstant sein müssen, damit eine Variation der Spannungsänderung $\frac{dV}{dt}$ mit Strukturänderungen in der Probe korreliert.

Möchte man die Dicke einer Schicht bestimmen, muss der Wert des differentiellen elektrischen Feldes E_{dif} für das entsprechende Material bekannt sein. Die Größe kann durch die vollständige Anodisation einer Lage mit bekannter Schichtdicke bestimmt werden.

2.2.2 Wachstum des Oxidfilms bei der Anodisation

Im Folgenden wird nur auf die beiden für die vorliegende Arbeit relevanten Metalle Niob und Aluminium eingegangen. Eine allgemeinere Darstellung, bei der auch andere Metalle diskutiert werden, findet sich beispielsweise in [Lan07]. Der Ladungstransport durch die Oxidschicht erfolgt auf zweierlei Weise. Zum einen gelangen Kationen durch das Oxid zur Elektrolyt-Oxid-Grenzfläche, zum anderen bewegen sich Sauerstoff-Anionen aus dem Elektrolyt zur Oxid-Metall-Grenzfläche [Dav65, Lan07]. Bei der Anodisation bildet sich daher neues Oxid an beiden Grenzflächen der Oxidschicht. Die an der Oxidation teilnehmenden Kationen stammen von der Oxid-Metall-Grenzfläche, welche im Folgendem als Anodisationsfront bezeichnet wird. Bei fortlaufender Oxidation durchläuft die Anodisationsfront die Probe von oben nach unten.

Bei der Anodisation kommt es zu einer Glättung der Probenoberfläche [Lew56], welche auf Stromdichteveränderungen zu Beginn der Anodisation zurückgeführt werden kann [Pri80b]. Für eine Einschichtstruktur kann die Annahme getroffen werden, dass die Oxidschicht eine über die gesamte Probenfläche gleichmäßige Dicke aufweist. Die Anodisationsfront entspricht in ihrer Form der geglätteten Probenoberfläche. Mit der Anodisationsspektroskopie können keine Strukturen aufgelöst werden, die kleiner als

die vertikale Ausdehnung der Anodisationsfront sind. Die Rauheit der Anodisationsfront stellt somit eine Auflösungslimitierung für das Tiefenprofil da.

Ein komplexeres Verhalten zeigt sich bei der Anodisation einer Mehrschichtstruktur. Im Folgenden soll nur auf die im Rahmen dieser Arbeit relevanten Effekte eingegangen werden. Darüber hinaus sind in der Literatur sowohl Theorie [Pri80a, Pri80b] als auch deren experimentelle Verifizierung [IR02, Ske90] zum Anodisationsverhalten an metallischen Grenzflächen aufgeführt. Das Verhalten an der Grenzfläche zwischen Aluminium und Niob ist abhängig von der Schichtung der beiden Metalle. Da Aluminiumoxid einen höheren spezifischen Widerstand als Nioboxid besitzt, wird Niob präferiert oxidiert. Für den Fall, dass Aluminium die untere Schicht bildet, ist die Schichtung während der Anodisation stabil. Im umgekehrten Fall ist sie instabil. Was dies bedeutet, veranschaulicht Abbildung 2.3. Sie zeigt schematische Querschnitte durch die Probe für diese beiden Fälle. Die schwarz gepunktete Linie stellt die Anodisationsfront da. Die Pfeile verdeutlichen schematisch die Stromdichteverteilung.

Die linke Spalte in Abbildung 2.3 zeigt den stabilen Fall. Im oberen Bild nähert sich eine im Vergleich zur Grenzfläche glatte Anodisationsfront der Aluminiumschicht. Die geringere Resistivität von Nioboxid im Vergleich zu Aluminiumoxid führt beim Erreichen der Grenzfläche zur Konzentration des Stromflusses auf die dicksten Stellen der Nioblage, sodass die Anodisation dort schneller abläuft (mittleres Bild). Auch nachdem das letzte verbleibende Niob oxidiert ist, fließen die Ionen präferiert durch das Nioboxid. Dies lässt die Höhenunterschiede in der Anodisationsfront weiter zunehmen. Die größer werdenden Schichtdickenunterschiede wirken der Konzentration des Stromflusses entgegen, bis ein Zustand homogener Stromdichte erreicht wird (unteres Bild). Im Gegensatz zur Einschichtstruktur ist die Dicke der Oxidschicht über die Probenfläche nicht mehr gleichmäßig. Folglich hat die vertikale Ausdehnung der Anodisationsfront zugenommen.

Die rechte Spalte zeigt den instabilen Fall. Beim Erreichen der Grenzschicht konzentriert sich der Ionenstrom auf das bereits oxidierte Niob. Der von dem Nioboxid zusätzlich benötigte Platz wird durch ein Verdrängen des Aluminiumoxids erreicht. In säulenförmigen Strukturen wächst es in die Aluminiumschicht hinein. Wenn genug Niob vorhanden ist, wachsen die Säulen durch die Aluminiumschicht hindurch und eine Nioboxidschicht bildet sich über der Aluminiumschicht. Bei einer weiteren Anodisation erfolgt der Ladungstransport hauptsächlich durch die weniger resistiven Säulen. Das Aluminiumoxid ist effektiv kurzgeschlossen und nimmt bei fortlaufender Anodisation kaum am Ladungstransport teil. Erst in großer Entfernung zur Grenzfläche kommt es zu einer Homogenisierung der Stromdichte.

Abbildung 2.4 a) zeigt den Verlauf der Spannungsänderung $\frac{dV}{dt}$ als Funktion der Spannung V für den stabilen Fall qualitativ. Ein solches Diagramm wird auch Anodisationsprofil genannt. Die verschiedenen Bereiche des Diagramms sind mit Nummern

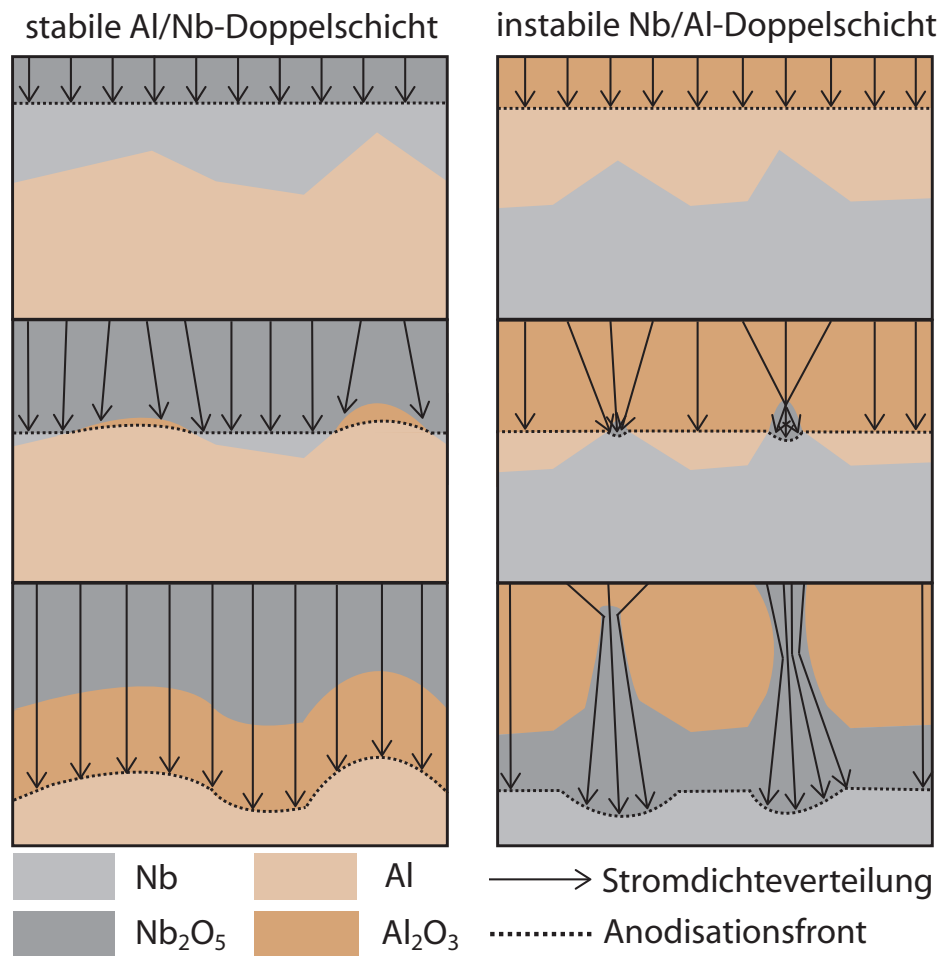


Abb. 2.3: Schrittweiser Verlauf der Anodisation an einer Grenzfläche zwischen Niob und Aluminium. **Linke Spalte:** stabile Al/Nb-Doppelschicht. **Rechte Spalte:** instabile Nb/Al-Doppelschicht.

gekennzeichnet. Da die zwischen den Elektroden abfallende Spannung mit der Höhe der Oxidschicht korreliert, kann sie als approximative Angabe der Tiefe verstanden werden, während die über ihr aufgetragene Spannungsänderung Aufschluss über die Struktur der Probe liefert. Diese Art des Diagramms stellt somit ein Tiefenprofil der anodisierten Mehrschichtstruktur da.

Im Folgenden wird das Diagramm von links nach rechts durchlaufen. Während der Anodisation der Niobschicht ist die Spannungsänderung $\frac{dV}{dt}$ auf einem konstanten Niveau (Bereich 1). Beim Erreichen der Grenzfläche steigt die Spannungsänderung stetig an (Bereich 2). Die Breite ΔV_{Gr} dieses Übergangsbereichs ist proportional zur Rauheit der Grenzfläche. Der für Aluminium charakteristische Wert der Spannungsänderung wird angenommen, wenn die Stromdichte wieder homogen ist, da ab jetzt nur noch eine Aluminiumschicht gleichbleibender Fläche oxidiert wird (Bereich 3).

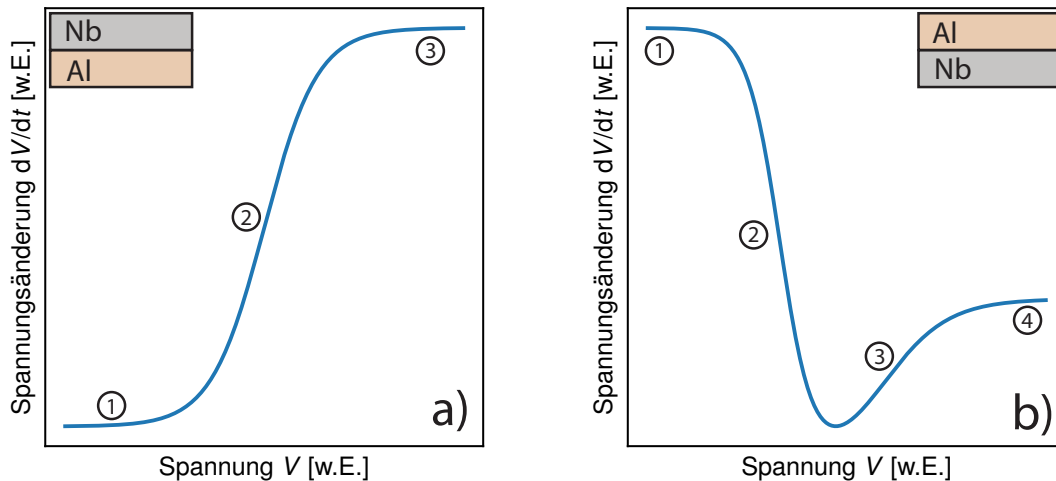


Abb. 2.4: Schematische Verläufe der Spannungsänderung $\frac{dV}{dt}$ als Funktion der Spannung V beim Übergang an einer **a)** stabilen bzw. einer **b)** instabilen Doppelschicht aus Nb und Al.

Abbildung 2.4 b) zeigt ein Anodisationsprofil für den instabilen Fall. Zu Beginn der Anodisation hat die Spannungsänderung den für Aluminium charakteristischen Wert (Bereich 1). Beim Erreichen der Grenzfläche fällt die Spannungsänderung stetig ab (Bereich 2). Im Gegensatz zum stabilen Fall muss hier mit der Säulenbildung ein zweiter Effekt beachtet werden. Diese senkt die über der Aluminiumschicht abfallende Spannung, sodass die Spannungsänderung unter das Niveau von Niob fällt. Auch nach der Anodisation des letzten verbleibenden Aluminiums ist die Säulenbildung noch nicht abgeschlossen. Dieser Prozess verlangsamt sich jedoch kontinuierlich, was die Spannungsänderung wieder zunehmen lässt (Bereich 3). Erst wenn die Durchdringung der Aluminiumschicht beendet ist, erreicht die Spannungsänderung den für Niob erwarteten Wert (Bereich 4).

2.2.3 Limitierung der erreichbaren Dicke bei der Anodisation

Zwei Effekte begrenzen die Tiefe z , bis zu der eine Anodisationsspektroskopie durchgeführt werden kann. Zum einen ist die Stabilität der Schutzschicht entscheidend. Durch die Oxidation vergrößert sich das Volumen der Mehrschichtstruktur. Dies führt zu mechanischen Verspannungen, welche die Schutzschicht, die die Fläche bei der Anodisation vorgeben soll, unter Umständen aufbrechen können. Geschieht dies, verändert sich die Größe der Fläche A , die anodisiert wird, und somit die anliegende Stromdichte j um einen unbekanntem Faktor. Das neu freigelegte Metall fängt parallel zum bereits stattfindenden Prozess an zu oxidieren. Die über der Oxidschicht

abfallende Spannung reduziert sich folglich. Unter diesen Bedingungen können keine weiteren sinnvollen Informationen aus dem Anodisationsprofil entnommen werden. Zum anderen gibt es eine maximale Spannung V_{bd} , die sogenannte Durchbruchspannung, und damit eine maximale Schichtdicke d_{bd} , bis zu der eine Oxidschicht stabil ist. Ab der Durchbruchspannung kommt es zur Bildung einer großen Zahl freier Ladungsträger. Diese entstehen entweder durch das Tunneln von Elektronen aus dem Valenz- in das Leitungsband (Zener-Effekt) oder durch hochenergetische Kollisionen von Leitungs- mit Valenzelektronen (Avalanche-Effekt) [Sch02]. Durch Inhomogenitäten in der Oxidschicht treten diese Phänomene schon bei Spannungen, die kleiner sind als die Durchbruchspannung, lokal auf. Die Spannung nimmt von dort an nicht mehr linear zu, sondern verlangsamt ihre Zunahme, bis die Durchbruchspannung erreicht wird. Hochfrequente Spannungsfluktuationen sind messbar. Die Höhe der Durchbruchspannung V_{bd} ist von der Art des Elektrolyts abhängig. Die Durchbruchspannung zeigt zudem eine logarithmische Abhängigkeit von der Resistivität des Elektrolyts und eine inverse logarithmische Abhängigkeit von der Stromdichte j [Iko79, Nig87]. Die Anodisationsspektroskopie ist nur bis zum Eintreten der ersten Durchbruchereignisse sinnvoll, da durch die folgenden statistischen Prozesse keine sinnvollen Aussagen mehr über das Tiefenprofil getroffen werden können.

2.2.4 Praktische Aspekte der Anodisation

Die Anfänge der Anodisationsspektroskopie gehen auf Kroger *et al.* zurück [Kro81]. Die Gruppe nutzte die Anodisation von Niob zur Oberflächendefinition von Josephson-Kontakten. Eine Variation der Spannungsänderungsrate $\frac{dV}{dt}$ wurde mit dem Erreichen der Grenzschicht zwischen zwei Materialien gleichgesetzt und die benötigte Anodisationszeit Δt als Maß für die Dicke einer Schicht verwendet. Das Elektrolyt ist der in 2.2.1 angeführte Standard. Die Zusammensetzung wurde aus [Joy67] übernommen, wo mit diesem Elektrolyt isolierende Nioboxidschichten hoher Qualität erzeugt wurden. Sowohl von Kroger *et al.* wie auch in den folgenden Veröffentlichungen werden keinerlei Gründe für die Wahl dieses Elektrolyts angeführt.

Huggins und Gurvitch erkannten, dass die Rauheit der Grenzfläche dem Anodisationsprofil qualitativ entnommen werden kann [Hug85]. Dies konnten sie zur Optimierung ihrer Nb/Al-AlO_x/Nb Josephson-Kontakte nutzen.

Nachfolgende Experimente konnten diesen Zusammenhang durch den Vergleich von Anodisationsprofilen mit Strom-Spannungs-Kennlinien [Ima89a, Lac96] und anderen Verfahren zur Erstellung von Tiefenprofilen, wie beispielsweise Transmissionselektronenmikroskopie [Ima91, Du07] oder Sekundärionen-Massenspektrometrie [Saa93], eindeutig zeigen. Aus diesen Messungen ist bekannt, dass die Anodisationsprofile, welche ein Indiz für qualitativ hochwertige Josephson-Kontakte darstellen, zwei eindeutige Merkmale aufweisen. Als erstes Kriterium wird ein steiler Verlauf des Ano-

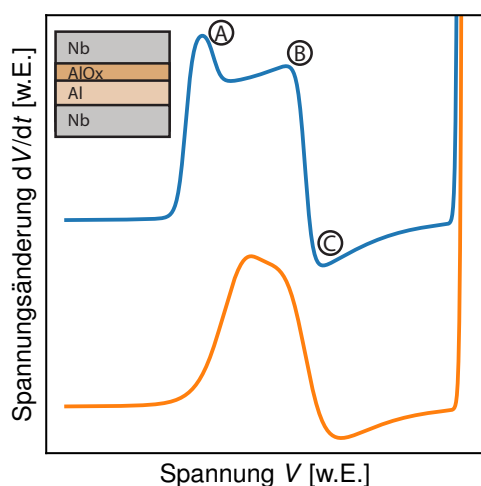


Abb. 2.5: Schematischer Verlauf typischer Anodisationsprofile einer Nb/Al-AlO_x/Nb Dreischichtstruktur. Die blaue Kurve spiegelt hierbei den Verlauf für eine qualitativ hochwertige Mehrschichtstruktur wieder, während die orangefarbene Kurve den Verlauf für eine Mehrschichtstruktur mit rauen Grenzflächen wiedergibt.

disationsprofils an den Nb/AlO_x und Al/Nb Grenzflächen genannt. Dies entspricht einer geringen Oberflächenrauheit der Metallschichten. Ein zweites Kriterium stellt eine klar erkennbare Aluminiumoxidschicht dar, welche im Anodisationsprofil als Erhebung zu erkennen ist.

In Abbildung 2.5 sind zwei vertikal gegeneinander verschobene Anodisationsprofile von Nb/Al-AlO_x/Nb Strukturen zu sehen. Die blaue Kurve zeigt den typischen Verlauf für eine Struktur, welche die oben genannten Qualitätskriterien erfüllt. Das Schaubild beginnt links mit der Anodisation der oberen Nioblage. Beim Erreichen des Aluminiumoxids steigt die Spannungsänderung sprunghaft an und fällt dann auf das Niveau von Aluminium, sodass ein deutliches Maximum entsteht. Die Breite dieser Erhebung (Markierung A) steht in Relation zur Dicke der Aluminiumoxidschicht. Viele Veröffentlichungen zeigen danach keinen konstanten Verlauf, sondern eine leichte Zunahme der Spannungsänderung mit einem zweitem Maximum beim Erreichen der Grenzfläche Al/Nb (Markierung B) [Du07, Ima89a, Koh91]. Anschließend folgt der für eine instabile Schichtung erwartete Grenzverlauf. Die Spannungsänderung fällt sprunghaft ab und steigt dann langsam wieder auf das Niveau von Niob an. Für hohe Schichtdicken der unteren Nioblage sind sowohl der Anstieg im Aluminium als auch der Unterschwinger (Markierung C) weniger ausgeprägt [Ima89a, Koh91]. Zum Ende der Anodisation steigt die Spannungsänderung $\frac{dV}{dt}$ beim Erreichen des Substrates stark an. Anodisationsprofile mit steilen Flanken sind als notwendiges, jedoch nicht als hinreichendes Kriterium für qualitativ hochwertige Josephson-Kontakte zu betrachten. Beispielsweise kann nicht zwischen einer Aluminiumoxid- und einer Aluminiumhydroxid-Tunnelbarriere unterschieden werden. Letztere führt zu Josephson-Kontakten geringer Qualität [Koh91].

Die orangefarbene Kurve zeigt den Verlauf für eine Struktur mit rauen Grenzflächen, weshalb das Anodisationsprofil geringere Steigungen aufweist. Die Kurve zeigt ein einziges Maximum. Danach ist keine konstante Spannungsänderung, sondern ein

direkter Abfall zu beobachten. Die Aluminiumoxidschicht ist nicht zu erkennen. Josephson-Kontakte mit solchen Anodisationsprofilen zeigen oft hohe Leckströme im Subgap-Bereich [Lac96]. Ein solches Anodisationsprofil deutet also auf Josephson-Kontakte niedriger Qualität hin.

Die Interpretation des Anodisationsprofils ist nur sinnvoll, wenn die Anodisationsfront näherungsweise homogen ist. Zum einen limitiert dies die Anzahl der Schichten, die anodisiert werden können, da die Auflösung mit jeder anodisierten Grenzfläche abnimmt. Zum anderen muss sichergestellt werden, dass die durch die Rauheit der Oberfläche verursachte Inhomogenität der Anodisationsfront vernachlässigbar ist.

Neben der Untersuchung der Rauheit von Grenzflächen kann die Anodisationsspektroskopie auch zur Messung von Schichtdicken genutzt werden. Hierzu kann aus den Gleichungen 2.9 und 2.10 folgende Relation hergeleitet werden:

$$\Delta z = \frac{1}{E_{\text{dif}}} \Delta V_{\text{Sch}}. \quad (2.11)$$

Hierbei ist Δz die Schichtdicke und ΔV_{Sch} die über der Schicht abfallende Spannung. Die Materialkonstante $a = \frac{1}{E_{\text{dif}}}$ gibt die Oxidationsrate des Metalls in $\frac{\text{nm}}{\text{V}}$ an. Sie zeigt unter anderem eine Abhängigkeit von der Stromdichte j und der Temperatur T [Bla88]. Aus diesem Grund müssen zuerst Kalibrationsmessungen gemacht werden, mit denen die Materialkonstante a für das entsprechende Material bestimmt werden kann. Für die untere Niobschicht einer Nb/Al-AlO_x/Nb-Mehrschichtstruktur ist Gleichung 2.11 nicht mehr gültig. Dies liegt an der in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen Reduktion der Gesamtspannung, wie sie bei der Anodisation instabiler Doppelschichten auftritt.

3. Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel wird zunächst der Fertigungsprozess der im Rahmen dieser Arbeit mittels Anodisationsspektroskopie charakterisierten Schichtstrukturen beschrieben. Anschließend wird der experimentelle Aufbau besprochen. Hierbei wird insbesondere die Funktionsweise der verwendeten Konstantstromquelle erläutert.

3.1 Herstellung der Schichtstrukturen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Reihe von verschiedenen Schichtstrukturen mittels Anodisationsspektroskopie charakterisiert. Vorrangiges Ziel war es hierbei, den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Messaufbau zu charakterisieren sowie aus der Literatur bekannte Gegebenheiten zu verifizieren. Für die Herstellung der Schichtstrukturen wurden insgesamt drei verschiedene 3-Zoll große Substrate verwendet, auf denen sich jeweils 36 quadratische Schichtstrukturen mit einer Seitenlänge von 4 mm befanden. Die Fertigung erfolgte hierbei im institutseigenen Reinraum auf Basis von durch eine 250 nm dünne, thermisch abgeschiedene SiO_2 -Schicht isolierten Silizium-Substraten. In einem ersten Prozessschritt wurden die gewünschten Mehrschichtstrukturen in einer UHV-Sputteranlage auf das zuvor durch den Beschuss mit Argon-Ionen gereinigte Substrat abgeschieden.

Auf das erste bzw. zweite Substrat wurde eine Nb/Al/Nb- bzw. eine Nb/Al- AlO_x /Nb-Dreischichtstruktur deponiert. Das Aluminiumoxid wurde hierbei durch in situ Oxidation der Aluminiumschicht in einer reinen Sauerstoffatmosphäre in der Ladeschleuse der Sputteranlage erzeugt. Die Dicke der Oxidschicht kann hierbei durch den Druck der Sauerstoffatmosphäre p_{ox} und die Oxidationszeit t_{ox} reguliert werden. Die verwendeten Sputterparameter sind für die beiden Proben identisch und stimmen bis auf die Dicken der abgeschiedenen Schichten mit den in dieser Arbeitsgruppe zur Fertigung von Nb/ AlO_x -Al/Nb basierten Josephson-Kontakten standardmäßig verwendeten Werten überein [Kem15].

Abbildung 3.1 zeigt den weiteren Verlauf des Herstellungsprozesses der beiden Substrate. Ausgehend von der zuvor deponierten Dreischichtstruktur (Abbildung 3.1 a)), wurde zunächst die obere Niobschicht unter Verwendung von UV-Photolithographie und eines auf SF_6 basierenden Trockenätzprozesses strukturiert (Abbildung 3.1 b)). Im Anschluss erfolgte die Strukturierung der nun freiliegenden Aluminiumschicht mittels eines nasschemischen Ätzschrittes, wobei für die Definition der Strukturen wiederum UV-Photolithographie verwendet wurde (Abbildung 3.1 c)). Die Strukturierung der unteren Niobschicht erfolgte analog zur Strukturierung der oberen Niob-

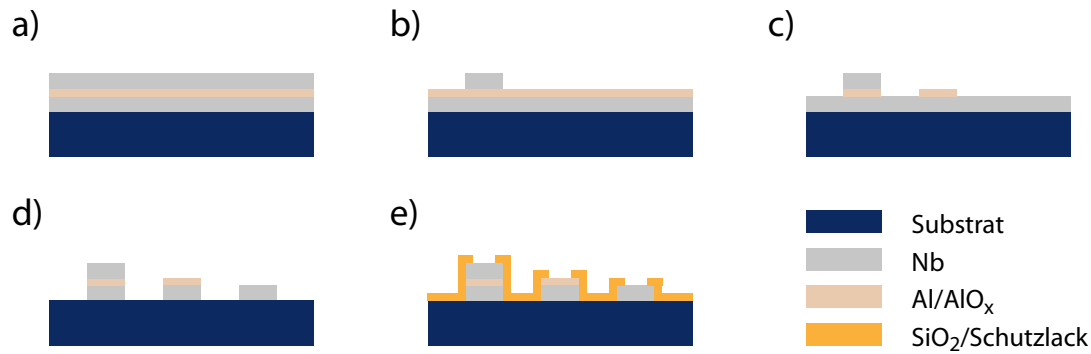


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des Fabrikationsprozesses für die in dieser Arbeit verwendeten Substrate 1 und 2: **a)** Sputter-Deposition einer Nb/Al-(AlO_x)/Nb-Dreischichtstruktur. **b)** Strukturierung der oberen Niobschicht **c)** Strukturierung der Aluminiumschicht **d)** Strukturierung der unteren Niobschicht **e)** Definition der Anodisationsflächen durch Schutzlack bzw. per Lift-Off-Verfahren abgeschiedenen SiO₂.

schicht, das heißt mit Hilfe von UV-Photolithographie sowie eines SF₆-basierten Trockenätzprozesses (Abbildung 3.1 d)). Zuletzt erfolgte die Definition der Flächen, die für die Aufnahme der Anodisationsspektren verwendet wurden. Hierfür wurde beim ersten Substrat ein Schutzlack aufgetragen und bei dem zweiten Substrat wurde eine SiO₂-Schicht per Lift-Off-Prozess aufgebracht (Abbildung 3.1 e)). Die Teststrukturen sind durch im Querschnitt der Abbildung 3.1 nicht sichtbare Leitungen in der unteren Niobschicht elektrisch mit einer Kontaktfläche am Substratrand verbunden. Die Schichten wurden hierbei derart strukturiert, dass es sich bei den fertigen Teststrukturen um je 12 Einschicht-, Zweischicht- und Dreischichtstrukturen handelt, wie an dem Schema in Abbildung 3.1 e) ersichtlich ist.

Beim dritten Substrat wurde eine Niobschicht sowie eine Aluminiumschicht nebeneinander jeweils mittels Lift-Off-Prozessen auf das Substrat aufgebracht. Die Definition der Anodisationsflächen erfolgte analog zum zweiten Substrat durch eine abschließende SiO₂-Schicht. Zusätzlich wurde ein Schutzlack aufgetragen.

Die Tabelle 3.1 fasst die verwendeten Prozessparameter zusammen:

Substrat	d_{Nb1} [nm]	d_{Al} [nm]	d_{Nb2} [nm]	$p_{\text{O}_2}t_{\text{O}_2}$ [MPa s]	p_{Ar} [Pa]	d_{SiO_2} [nm]
1	80	25	80	—	0,267	—
2	80	25	80	3,00	0,267	250
3	250	250	—	—	0,267	125

Tab. 3.1: Übersicht über die Prozessparameter bei der Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Proben. Hierbei bezeichnen d_{Nb1} und d_{Nb2} die Dicke der unteren bzw. oberen Niobschicht, d_{Al} die Dicke der Aluminiumschicht, $p_{\text{O}_2}t_{\text{O}_2}$ die Sauerstoffexposition bei der Bildung der Aluminiumoxidschicht, p_{Ar} den Prozessgasdruck bei der Deposition der Niobschichten und d_{SiO_2} die Dicke der zur Definition der Anodisationsflächen aufgebraachte SiO_2 -Schicht.

3.2 Funktionsweise der Konstantstromquelle

Die in dieser Arbeit verwendete Konstantstromquelle wurde von der institutseigenen Elektronikabteilung entwickelt und gebaut. Sie ist in der Lage, einen Konstantstrom mit einer Stromstärke zwischen $57 \mu\text{A}$ und 1 mA bei einer maximal angelegten Spannung von 300 V zu erzeugen. Des Weiteren verfügt sie über integrierte Schaltungen zur Messung der angelegten Spannung und der Spannungsänderungsrate, deren Ausgangssignale über BNC-Kabel mit einem Oszilloskop oder Analog-Digital-Wandler ausgelesen werden können. Anhand der in Abbildung 3.2 dargestellten Schaltskizze wird der Aufbau der Konstantstromquelle im Folgenden genauer erläutert.

Die Stromquelle wird mit Netzspannung betrieben, welche in einem ersten Schritt in eine Gleichspannung umgewandelt wird. Die zugehörige Schaltung ist in Abbildung 3.2 blau hinterlegt. Zuerst wird die Netzspannung auf 400 V transformiert, anschließend durch Dioden gleichgerichtet. Ein Glättungskondensator reduziert die Restwelligkeit der Spannung.

Der rot hinterlegte Bereich zeigt die Schaltung für die Regulierung der Stromstärke. Ein Spannungsregler (LR8, Microchip Technology) stellt zwischen den Ausgängen OUT und ADJ eine Spannung von $1,2 \text{ V}$ ein. Ein parallel geschalteter Kondensator stabilisiert den Spannungsregler. Der konstante Strom I_{con} entsteht durch den Abfall der Spannung über zwei in Serie geschalteten Widerständen. Hierbei ist einer der Widerstände ein Drehpotentiometer mit $R_{\text{p1}} \leq 20 \text{ k}\Omega$, sodass sich die Stromstärke über die Relation

$$I_{\text{con}} = \frac{1,2 \text{ V}}{1,2 \text{ k}\Omega + R_{\text{p1}}} \quad (3.1)$$

ergibt.

Für die Anodisation wird die Anode an I_- und die Kathode an I_+ angeschlossen. Der zwischen I_- und I_+ fließende Ausgangsstrom I entspricht nicht I_{con} , da ein Anteil

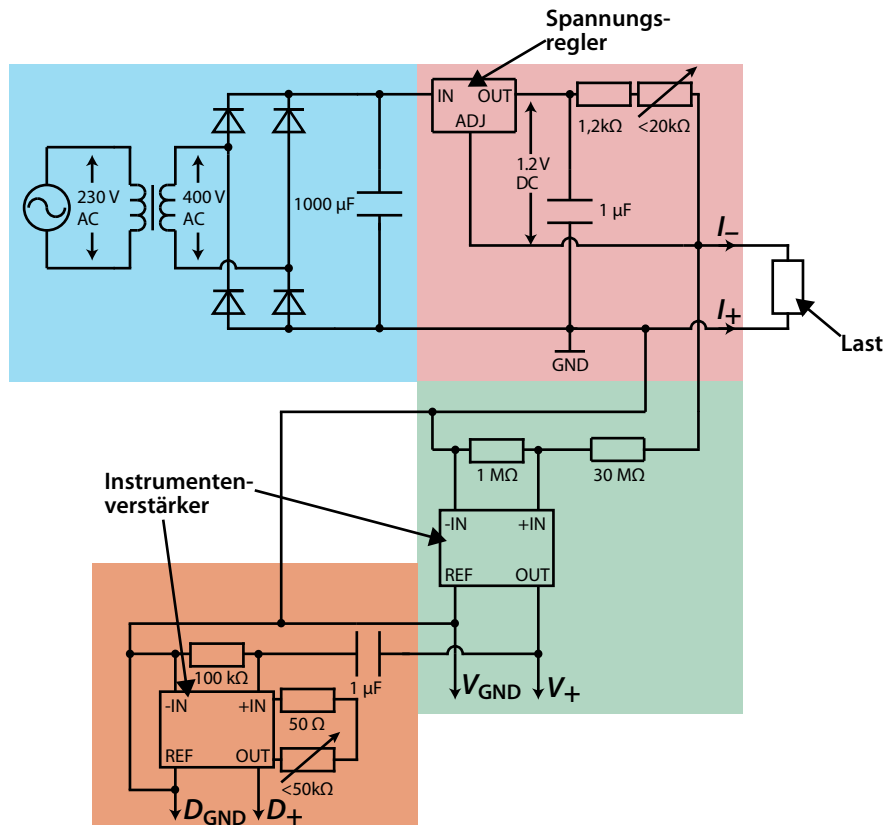


Abb. 3.2: Schaltskizze der verwendeten Konstantstromquelle. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit sind einzelne Bereiche der Schaltskizze farblich hinterlegt. Der blaue Kasten zeigt den Teil der Schaltung, in dem die Umwandlung der Netzspannung in eine Betriebsspannung erfolgt und der rote Kasten markiert den Bereich der Schaltung, in der die Erzeugung des Konstantstroms stattfindet. Die integrierten Schaltungen zur Messung der angelegten Spannung und Spannungsänderungsrate sind grün bzw. orange hinterlegt.

des konstanten Stroms über den Spannungsteiler im grün hinterlegten Messkreislauf fließt. Die Stromstärke im Messkreislauf $I_m = \frac{V}{R_{\text{st}}}$ ist abhängig von der zwischen den Elektroden abfallenden Spannung V und dem Gesamtwiderstand des Spannungsteilers $R_{\text{st}} = 31 \text{ M}\Omega$. Daraus ergibt sich für den Ausgangsstrom I :

$$I = I_{\text{con}} - \frac{V}{31\text{M}\Omega}. \quad (3.2)$$

Über einen Bereich von 300 V sinkt der Strom I um 9,7 μA . Der Spannungsteiler reduziert die Spannung V auf die Messspannung $V_m = \frac{V}{31}$, die zwischen V_{+} und V_{GND} abgegriffen wird. Zur Entkopplung ist ein Instrumentenverstärker (INA826, Texas Instruments) mit hohem Eingangswiderstand zwischengeschaltet.

Der orange hinterlegte Bereich zeigt den Messkreis der Spannungsänderung. Die Messspannung V_m wird durch ein RC-Glied mit einer Zeitkonstante von

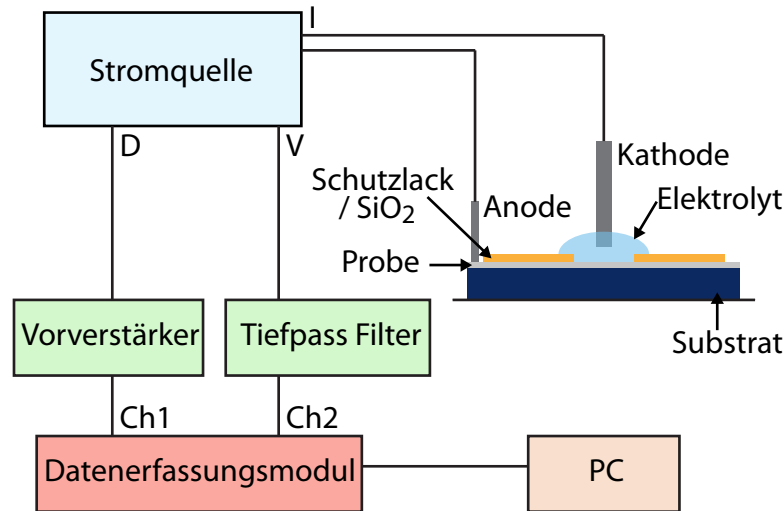


Abb. 3.3: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Anodisationspektroskopie.

$\tau = RC = 0,1 \text{ s}$ und einer Grenzfrequenz von $f_g = \frac{1}{2\pi RC} = 1,59 \text{ Hz}$ abgeleitet. Für die über dem Widerstand abfallende Spannung V_R ergibt sich unter der Bedingung langsamer Änderungen mit $f \ll f_g$:

$$V_R = RC \frac{dV_m}{dt} = 0,1 \text{ s} \cdot \frac{dV_m}{dt}. \quad (3.3)$$

Der anschließende Instrumentenverstärker vergrößert die Spannung V_R um einen Faktor G . Dieser kann über ein Potentiometer mit $R_{p2} \leq 50 \text{ k}\Omega$ eingestellt werden:

$$G = 1 + \frac{49,4 \text{ k}\Omega}{50 \Omega + R_{p2}}. \quad (3.4)$$

Dies führt auf eine zwischen D_+ und D_{GND} abfallende Spannung V_D von:

$$V_D = 0,1 \text{ s} \cdot G \frac{dV_m}{dt}. \quad (3.5)$$

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen war ein Verstärkungsfaktor $G = 10$ eingestellt. Zwischen den an den Spannungsausgängen gemessenen Werten V_R , V_D und den tatsächlichen Werten liegt damit jeweils ein Faktor von 31.

3.3 Experimenteller Aufbau

Abbildung 3.3 zeigt den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten experimentellen Aufbau, mit dem die Anodisationspektroskopie durchgeführt wurde. Bei der Messung

wird die Probe auf einem Halter befestigt und am Substratrand durch eine Nadel elektrisch kontaktiert. Das Elektrolyt, welches dem in 2.2.1 genannten Elektrolyt entspricht, wird mit einer Pipette vollflächig auf die Anodisationsfläche aufgetragen. Eine Platin-Kathode wird in das Elektrolyt eingetaucht. Hierbei muss darauf geachtet werden, dass die Kathode die Anodisationsfläche nicht berührt.

Während der Anodisation werden die an D und V anliegenden Spannungen aufgezeichnet. Die an V anliegende Spannung V_m wird zuerst durch einen RC-Tiefpass 2. Ordnung mit einer Grenzfrequenz von 37 Hz auf hochfrequente Störsignale gefiltert. Ein Vorverstärker verstärkt die an D anliegende Spannung V_D und filtert das Signal durch einen Tiefpass 2. Ordnung. Die Aufzeichnung der Spannungen erfolgt durch ein Datenerfassungsmodul, das über ein im Rahmen dieser Arbeit entwickeltes LabView-Programm gesteuert wird. Das Datenerfassungsmodul verfügt über einen 16bit Analog-Digital-Wandler. Dieser wurde mit einer Abtastrate von 100 S/s betrieben. Das Hintergrundrauschen wurde durch eine Mittelung über je 100 Datenpunkte weiter reduziert. Anschließend wurden die Spannung V und die Spannungsänderung $\frac{dV}{dt}$ über die in Abschnitt 3.2 angegebenen Relationen berechnet. Da sich während der im Folgenden in Abschnitt 4.1 beschriebenen Charakterisierung der Konstantstromquelle herausstellte, dass die so bestimmte Spannungsänderung nicht den tatsächlichen Werten entspricht, wurde die Spannungsänderung numerisch aus der Spannung V berechnet.

4. Experimentelle Ergebnisse

Mit dem in Abschnitt 3.3 beschriebenen Messaufbau wurden verschiedene der in Abschnitt 3.1 beschriebenen Schichtstrukturen bei einer Stromdichte von $j = 5 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ anodisiert. In einem ersten Schritt wurde die Funktionsfähigkeit der von der institutseigenen Elektronikabteilung für die Anodisationsspektroskopie entwickelten Konstantstromquelle überprüft. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abschnitt 4.1 zusammengefasst. Anschließend erfolgt in Abschnitt 4.2 eine Diskussion der im Rahmen der Arbeit aufgenommenen Anodisationsprofile. Hierbei wird die Eignung des Messverfahrens zur Bestimmung von Schichtdicken und der Rauheit von Grenzschichten überprüft. Zuletzt wird in Abschnitt 4.3 die Limitierung der erreichbaren Dicke bei der Anodisationsspektroskopie analysiert.

4.1 Überprüfung der Funktionsfähigkeit des Messaufbaus

Um die korrekte Funktionsfähigkeit der von der institutseigenen Elektronikabteilung entwickelten Konstantstromquelle zu überprüfen, wurden verschiedene Lastwiderstände bekannter Größe an die Elektroden angeschlossen und jeweils ein konstanter Strom eingepreßt, welcher durch ein Amperemeter gemessen wurde. Gleichzeitig wurden die Spannungen V_m und V_D aufgezeichnet. Die über dem Lastwiderstand R_L abfallende Spannung V_L wurde mit Hilfe des gemessenen Stroms nach dem ohmschen Gesetz berechnet und mit der Messspannung V_m verglichen. Zum einen konnte so die lineare Spannungsabhängigkeit des eingepreßten Stroms, die durch Gleichung 3.2 gegeben ist, gezeigt werden. Somit ist die nach Gleichung 2.10 eigentlich erforderliche Konstanz der Stromdichte j nicht gegeben. Dies führt zu einer kontinuierlichen linearen Abnahme der Spannungsänderung $\frac{dV}{dt}$ während der Anodisation eines homogenen Materials, welche bei der Interpretation der Anodisationsprofile berücksichtigt werden muss. Zum anderen konnte festgestellt werden, dass die zur Spannungsänderung $\frac{dV}{dt}$ proportionale Spannung V_D einen Untergrund aufweist, der zudem im Laufe einer Anodisation anwächst. Aus diesem Grund konnten die Spannungsänderung nicht aus der am Ausgang D anliegenden Spannung berechnet werden. Die Spannungsänderung $\frac{dV}{dt}$ wurde deshalb für alle mit dieser Stromquelle erzeugten Anodisationsprofile durch numerische Differentiation der gemessenen Spannung V_m berechnet.

Zur Veranschaulichung der beiden genannten Effekte ist in Abbildung 4.1 das Anodisationsprofil einer 80 nm dicken Niobschicht auf Substrat 2 dargestellt. Die orange-farbene Kurve zeigt die aus V_D berechnete Spannungsänderung $\frac{dV}{dt}$, von der ein kon-

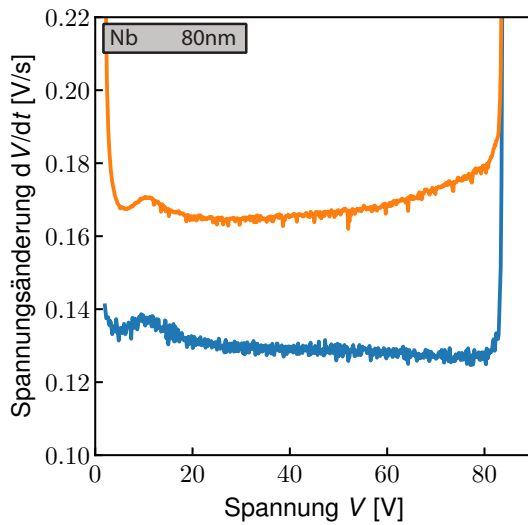


Abb. 4.1: Gemessenes Anodisationsprofil einer 80 nm dicken Niobschicht auf Substrat 2. Das aus der gemessenen Spannung V_D berechnete Anodisationsprofil ist in orange dargestellt. Zum Vergleich zeigt die blaue Kurve die über numerische Differentiation aus der Spannung V_m berechnete Kurve.

stanter Untergrund abgezogen wurde. Dieser wurde vor der eigentlichen Anodisation über die Messung an einem Lastwiderstand bestimmt. Für die blaue Kurve wurde die Spannungsänderung numerisch aus der Spannung V_m berechnet. Der in den Kurven zu sehende steile Abfall zu Beginn der Anodisation wird durch den Einschaltvorgang der Stromquelle verursacht. Das in der Abbildung bei Spannungen um ca. 10 V zu beobachtende Maximum trat nur bei der Anodisation von Einsichtstrukturen auf Substrat 2 auf und wird in Abschnitt 4.2 genauer diskutiert. Die blaue Kurve zeigt im Bereich von 25 V bis 80 V einen linearen Abfall. Dieser entspricht der Erwartung, da, wie bereits erläutert, die Stromdichte j und somit auch die Spannungsänderung $\frac{dV}{dt}$ bei ansteigender Spannung leicht abnimmt (vgl. Abschnitt 3.2). Wie aus den Gleichungen 2.10 und 3.2 ersichtlich wird, sollte der prozentuale Rückgang der Stromstärke dem prozentualen Rückgang der Spannungsänderung entsprechen. Im Rahmen der Messgenauigkeit zeigt sich eine gute Übereinstimmung dieses Zusammenhangs. Zum Ende der Anodisation steigt die Spannungsänderung beim Erreichen des Substrates sprunghaft an.

Die Abnahme der Stromdichte stellt in erster Näherung kein Problem für die folgenden Untersuchungen dar, da der Rückgang der Spannungsänderungsrate vernachlässigbar gegenüber der erwarteten Änderung im Verlauf der Anodisationsprofile von aus Niob und Aluminium bestehenden Mehrschichtstrukturen ist. Um Beeinträchtigungen aufgrund einer sich ändernden Stromdichte jedoch gänzlich auszuschließen, sollen in einer Fortsetzung dieser Arbeit hochohmigere Widerstände in den Spannungsteiler der Konstantstromquelle eingebaut werden, wodurch sich nach Gleichung 3.2 die Spannungsabhängigkeit des Ausgangsstroms I reduziert. Der Grund für die während der Anodisation zunehmende Abweichung der aus V_D berechneten Spannungsänderung von den tatsächlichen Werten ist bislang unbekannt und wird von der institutseigenen Elektronikabteilung untersucht.

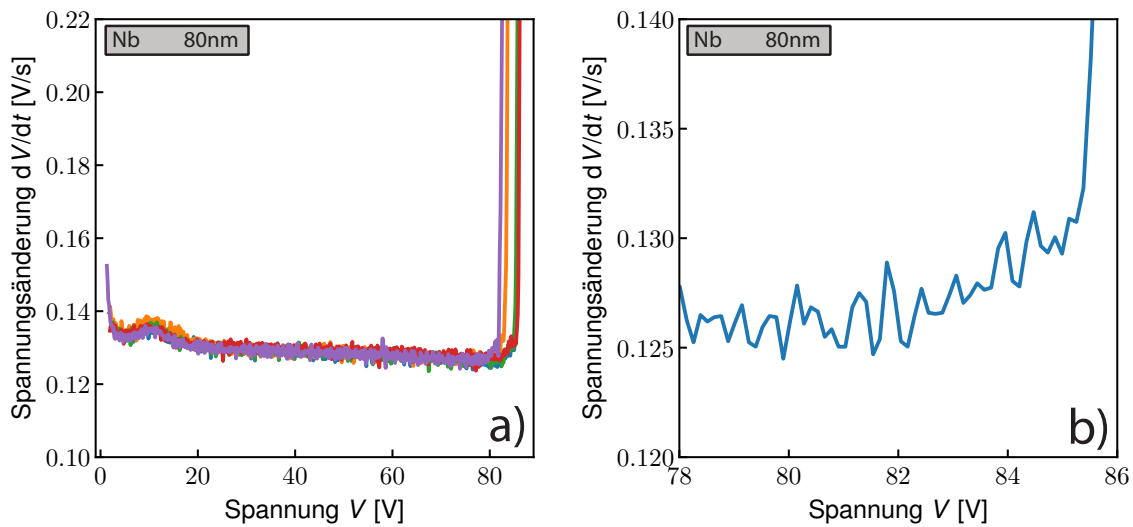


Abb. 4.2: a) Gemessene Anodisationsprofile von insgesamt fünf verschiedenen, 80 nm dicken Einschichtstrukturen aus Niob auf Substrat 2. b) Vergrößerung eines Ausschnitts eines der in a) dargestellten Profile.

4.2 Analyse der gemessenen Anodisationsprofile

4.2.1 Anodisationsprofile von Einschichtstrukturen

In einem ersten Schritt wurden die Anodisationsprofile von Einschichtstrukturen aus Niob untersucht. In Abbildung 4.2 a) sind die Anodisationsprofile von insgesamt fünf 80 nm dicken Schichten aus Niob auf Substrat 2 überlagert. Wie deutlich zu erkennen ist, zeigen die verschiedenen Messungen für Spannungen kleiner 80 V den gleichen Verlauf. Der sprunghafte Anstieg der Spannungsänderungsrate, der auf das Erreichen des Substrates zurückgeführt werden kann, wird jedoch bei unterschiedlichen Spannungen erreicht. Dieses Verhalten erwartet man für gleichartige Strukturen, die jedoch unterschiedliche Schichtdicken besitzen. Eine ähnlich gute Übereinstimmung findet sich auch für die Überlagerung der Anodisationsprofile verschiedener Zwei- und Dreischichtstrukturen auf den Substraten 1 und 2.

Der Messaufbau zeigt eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Das in den Anodisationsprofilen bei einer Spannung von etwa 10 V auftretende Maximum wird nur bei Messungen von Einschichtstrukturen auf Substrat 2 beobachtet. Eine potentielle Verunreinigung der unteren Niobschicht während der Sputter-Deposition kann ausgeschlossen werden, da das beobachtete Maximum in diesem Fall ebenfalls in den Anodisationsprofilen der Mehrschichtstrukturen auf Substrat 2 sichtbar sein müsste. Ein Vergleich mit Messungen anderer Gruppen zeigt, dass es sich um eine oberflächliche Nioboxidschicht mit einer Dicke von mehreren Nanometern handeln könnte [Ima89a, Leb96]. Die für Substrat 2 verwendete Ätzflüssigkeit enthält Salpetersäure,

die stark oxidierend für Nb-Strukturen wirkt [Bad97]. Die entstehende Oxidschicht ist wesentlich dicker als die natürliche Oxidschicht, welche Niob durch Oxidation an Raumluft bildet. Dies legt nahe, dass das auftretende Maximum tatsächlich durch Nioboxid verursacht wird. Ein direkter Nachweis dieser Vermutung könnte durch den Vergleich zweier Anodisationsprofile einer reinen Niobschicht erfolgen, bei denen eine der Anodisationsflächen zuvor in Kontakt mit der Ätzflüssigkeit gebracht wurde.

Zur Abschätzung der Schichtdickenunterschiede zwischen den gemessenen Anodisationsprofilen kann die über der Niobschicht abfallende Spannung bestimmt werden. Hierzu wird zuerst die Grenze zwischen der Niobschicht und der SiO_2 -Schicht des Substrates genauer betrachtet, die sich durch den starken Anstieg der Spannungsänderungsrate bemerkbar macht. In Abbildung 4.2 b) ist ein vergrößerter Ausschnitt dieses Übergangs für eines der in Abbildung 4.2 a) dargestellten Anodisationsprofile zu sehen. Man kann erkennen, dass es ab ca. 81 V zu einer starken Zunahme der Spannungsänderung kommt. Da die Resistivität der SiO_2 -Schicht wesentlich höher als die Resistivität von Nioboxid ist [Pri80a], sollte ähnlich wie in Abschnitt 2.2.2 die Annahme einer stabilen Doppelschicht getroffen werden können, bei der effektiv das gesamte Niob oxidiert, bevor eine Spannung über der SiO_2 -Schicht abfällt. Da die Anodisationsfront, bedingt durch eine inhomogene Niobschichtdicke, das Substrat sukzessive erreicht, nimmt die Anodisationsfläche A kontinuierlich ab. Nach Gleichung 2.10 ist die Spannungsänderung reziprok proportional zur Anodisationsfläche. Ein guter Schätzwert der über der mittleren Niobschichtdicke abfallenden Spannung ist die Spannung, bei der eine Verdopplung der Spannungsänderung stattgefunden hat. Für die Näherung, dass die restlichen Größen in Gleichung 2.10 konstant sind, entspricht dies einer Halbierung der Anodisationsfläche. Das elektrische Feld E_{dif} zeigt jedoch eine logarithmische Abhängigkeit von der Stromdichte j [Lan07]. Eine genauere Berechnung erfordert somit Kenntnis dieser Abhängigkeit. Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass eine Halbierung der Fläche nur dann einer Anodisation bis zur mittleren Schichtdicke entspricht, wenn die Höhenabweichungen von der mittleren Schichtdicke symmetrisch um den Mittelwert streuen [vW89]. Aus in dieser Arbeitsgruppe gemachten Raster-Kraft-Mikroskop-Aufnahmen ist bekannt, dass für die verwendeten Prozessparameter die Höhenabweichungen von der mittleren Schichtdicke näherungsweise einer Normalverteilung gehorchen. Um den Fehler der über der mittleren Schichtdicke abfallenden Spannung abzuschätzen, wurde angenommen, dass die mittlere Schichtdicke in dem Bereich liegt, in dem zwischen 25 % und 75 % der Anodisationsfront das Substrat erreicht haben. Der resultierende Fehler liegt bei $\pm 0,3$ V. Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass während der Anodisation eine konstante Spannung V_{el} über dem Elektrolyt abfällt. Die Elektrolytspannung wurde über eine Mittelung der ersten paar Messwerte nach Beginn der Anodisation auf $V_{\text{el}} \sim 0,5$ V abgeschätzt und im Folgenden von den Messwerten abgezogen. Die so ermittelten Spannungen liegen zwischen 82,2(3) V und 85,7(3) V. Die über der Schicht

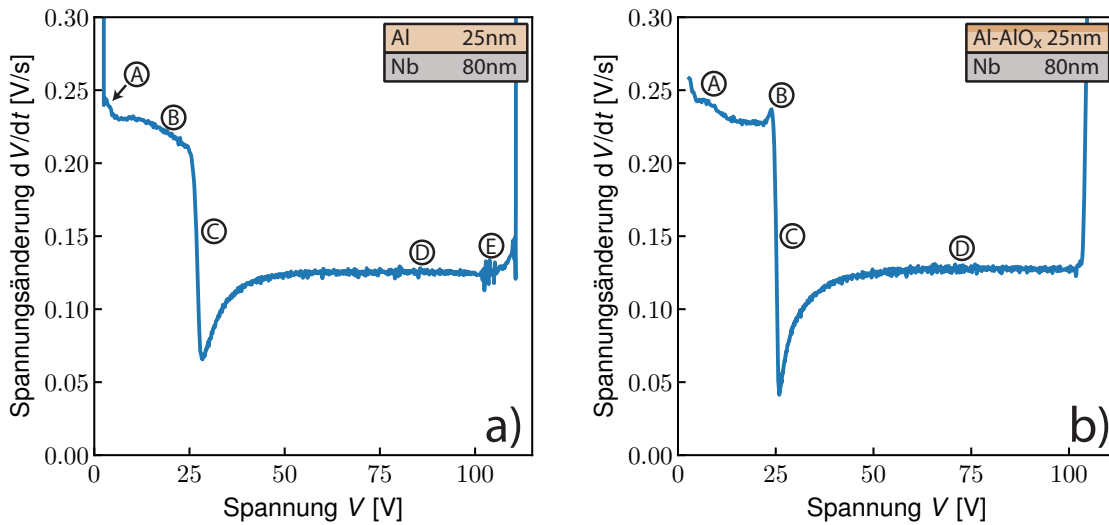


Abb. 4.3: a) Gemessenes Anodisationsprofil einer Nb/Al-Zweischichtstruktur auf Substrat 1. b) Gemessenes Anodisationsprofil einer Nb/Al-AlO_x-Zweischichtstruktur auf Substrat 2.

abfallende Spannung ist nach Gleichung 2.11 proportional zur Dicke der Niobschicht. Die Spannungsunterschiede entsprechen damit Schichtdickenabweichungen zwischen den Anodisationsfenstern von 4,1 %. Die beiden dünnsten gemessenen Niobschichten befinden sich nahe dem Substratrand, während die anderen drei Anodisationsprofile näher am Zentrum des Substrates aufgenommen wurden. Die gemessene radiale Abhängigkeit der Niob-Schichtdicke ist konsistent mit in dieser Arbeitsgruppe per Raster-Kraft-Mikroskopie durchgeführten Schichtdickenmessungen.

Die absoluten Schichtdicken können über in der Literatur angegebene Werte der Oxidationsrate von Niob abgeschätzt werden. Bei [Koh91] findet sich für die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Stromdichte $j = 5 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ und unter Verwendung eines Elektrolyts gleicher Zusammensetzung ein Wert von $0,90 \text{ nm}/\text{V}$. Für die Schichtdicken der gemessenen Anodisationsspektren ergeben sich $74,0 \text{ nm}$ bis $77,1 \text{ nm}$. Diese Ergebnisse stimmen mit den im Rahmen der Genauigkeit des Herstellungsprozesses erwarteten Schichtdicken überein.

4.2.2 Anodisationsprofile von Nb/Al-Zweischichtstrukturen

In einem zweiten Schritt wurde anhand der gemessenen Anodisationsprofile von Nb/Al-Zweischichtstrukturen das Verhalten einer instabilen Grenzsicht untersucht (vgl. Abschnitt 2.2.2). In Abbildung 4.3 a) ist das gemessene Anodisationsprofil einer Nb/Al-Zweischichtstruktur von Substrat 1 dargestellt. Direkt nach dem, durch den Einschaltvorgang der Stromquelle verursachten, steilen Abfall zu Beginn der

Anodisation ist eine etwa 4 V breite Erhebung zu sehen (Markierung A). Möglicherweise handelt es sich um Aluminiumfluorid, das während des in Abschnitt 3.1 beschriebenen Trockenätzprozesses entstanden sein könnte [Kol08]. Es sollte außerdem beachtet werden, dass die freiliegende Aluminiumschicht längere Zeit vor Beginn der Messung Raumluft ausgesetzt war, sodass sich eine Aluminiumoxidschicht gebildet hat, welche ebenfalls für die Erhebung verantwortlich sein könnte. Im Anschluss ist die Spannungsänderung bis 10 V konstant und fällt danach bis 25 V langsam ab (Markierung B). Dies deutet nach Gleichung 2.10 entweder auf Strukturveränderungen innerhalb der Aluminiumschicht, auf eine sinkende Ladungseffizienz λ oder einen Rückgang der Stromdichte j hin. Des Weiteren tritt der hier beobachtete Abfall in den Anodisationsprofilen von Nb/Al/Nb-Dreischichtstrukturen auf Substrat 1 nicht auf. Wäre dies der Fall, könnte es sich bei dem Abfall der Spannungsänderung schon um einen Teil der Nb/Al-Grenzschicht handeln. Ab einer Spannung von etwa 25 V zeigt das Anodisationsprofil den für eine instabile Schichtung erwarteten Verlauf. Der Abfall an der Grenzfläche Nb/Al hat eine Breite von ungefähr 3 V (Markierung C). Dies kann als ein für qualitativ hochwertige Josephson-Kontakte hinreichend steiler Verlauf gewertet werden [Lac96, Du07]. Nachdem die Spannungsänderung bei einer Spannung von etwa 28 V ihr Minimum erreicht hat, kommt es zum Wiederanstieg auf den für Niob erwarteten Wert. Hierbei muss beachtet werden, dass dieser Prozess von dem in Abschnitt 4.1 beschriebenen Rückgang der Stromstärke überlagert wird. Der Anstieg der Spannungsänderung auf den für Niob erwarteten Wert ist folglich nicht am höchsten Punkt abgeschlossen, sondern erst, wenn die Spannungsänderung den in Abbildung 4.1 zu sehenden linearen Abfall zeigt. Dies ist bei etwa 85 V der Fall (Markierung D). Ab diesem Punkt scheint die Durchdringung der Aluminiumschicht durch die säulenförmigen Niobstrukturen abgeschlossen zu sein. Der Anstieg der Spannungsänderung am Substrat zeigt eine auffällige Breite und verläuft zudem zu Beginn relativ flach (Markierung E). Im Verlauf dieser Arbeit stellte sich heraus, dass die für Substrat 1 verwendete Ätzflüssigkeit zu Wasserstoffeinschlüssen in der Niobschicht führen kann. In welcher Form eventuell vorhandener Wasserstoff die Anodisation beeinflussen kann, ist bislang ungeklärt. Es ist jedoch möglich, dass Wasserstoff unter Einfluss des elektrischen Feldes ionisiert und Richtung Kathode wandert. Aluminiumoxid stellt eine gute Wasserstoffbarriere dar [Rob79, For91]. Inwieweit dies auf Wasserstoffionen unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes zutrifft, ist jedoch ebenfalls nicht bekannt. Die Bildung von molekularem Wasserstoff an der Kathode, die Rekombination mit Sauerstoff an der Elektrolyt-Metall-Grenzfläche sowie die Bildung von Aluminiumhydroxid bei der Anodisation scheinen mögliche Prozesse darzustellen.

Zum Vergleich zeigt Abbildung 4.3 b) das Anodisationsprofil einer auf Substrat 2 gemessenen Nb/Al-AlO_x-Zweischichtstruktur. Zu Beginn der Anodisation ist analog zu dem Anodisationsprofil der Nb/Al-Zweischichtstruktur in Abbildung 4.3 a)

eine Erhebung zu erkennen (Markierung A), jedoch erstreckt sich diese über einen deutlich größeren Spannungsbereich. Da die freiliegenden Aluminiumschichten der Substrate 1 und 2 über längere Zeit bei Raumluft oxidieren konnten, sollte sich auf beiden eine Aluminiumoxidschicht gebildet haben. Für den Fall, dass die Erhebungen durch Oxidschichten begründbar wären, würde man keinen Unterschied zwischen den Anodisationsprofilen der Zweischichtstrukturen erwarten. Ab 15 V ist die Spannungsänderung auf einem konstanten Niveau, welches Aluminium zugeordnet werden kann. Direkt vor der Grenzfläche steigt sie geringfügig auf ein Maximum an (Markierung B). Wie in Abschnitt 2.2.4 beschrieben, findet sich in vielen Veröffentlichungen ein solches Maximum oberhalb der instabilen Grenzschicht. Der Abfall der Spannungsänderung an der Grenzschicht (Markierung C) ist im Vergleich zu den Zweischichtstrukturen auf Substrat 1 wesentlich steiler und das Minimum nimmt einen kleineren Wert an. Folglich weisen die Strukturen auf Substrat 2 eine glattere Grenzfläche auf. Im Vergleich zu Abbildung 4.3 a) zeigt die Spannungsänderung schon wesentlich früher, bei etwa 75 V, den für Niob erwarteten linearen Abfall. Möglicherweise besteht hier ein Zusammenhang mit der Glattheit der Grenzschicht.

An dem Diagramm kann außerdem die in [Pri80b] vorhergesagte Reduktion der Gesamtspannung an instabilen Grenzschichten untersucht werden. Wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, beginnen, sobald die Anodisationsfront die Niobschicht erreicht, säulenartige Nioboxidstrukturen die bereits anodisierte Aluminiumschicht zu durchdringen. Die Säulen setzen dem Ionenstrom einen geringeren Widerstand entgegen als das Aluminiumoxid. Dies reduziert die über der Aluminiumschicht abfallende Spannung. Da dieser Effekt während der Anodisation der Niobschicht auftritt, ergibt sich im Anodisationsprofil eine scheinbare Verringerung der über der Niobschicht abfallenden Spannung. Um diesen Effekt zu quantifizieren, wird der Niobschicht im Diagramm ein Spannungsbereich zugeordnet. Der Beginn der Niobschicht wurde als der Punkt der Grenzfläche definiert, bei dem die Spannungsänderung auf dem zwischen den Raten für Aluminium und Niob gemittelten Wert liegt. Die Grenze der Niobschicht zum Substrat wurde wie für die Einschichtstruktur beschrieben bestimmt. Für die vier gemessenen Anodisationsspektren lag die Spannung der Niobschicht zwischen 77,1 V bis 80 V. Diese deutliche Abnahme im Vergleich zu den aus Abbildung 4.2 für die gleiche Niobschicht bestimmten Werten deutet auf eine Reduktion der Gesamtspannung um mehrere Volt hin.

4.2.3 Anodisationsprofile von Nb/Al-(AlO_x)/Nb-Dreischichtstrukturen

Die bei der Anodisation von Nb/Al-(AlO_x)/Nb-Dreischichtstrukturen auftretenden hohen Spannungen führen bei dem aktuellen Aufbau zu mehreren Effekten, welche die Auswertung der Anodisationsprofile erschweren. Im Folgenden werden diese Effekte diskutiert. Anschließend werden die Anodisationsprofile analysiert und mit in der

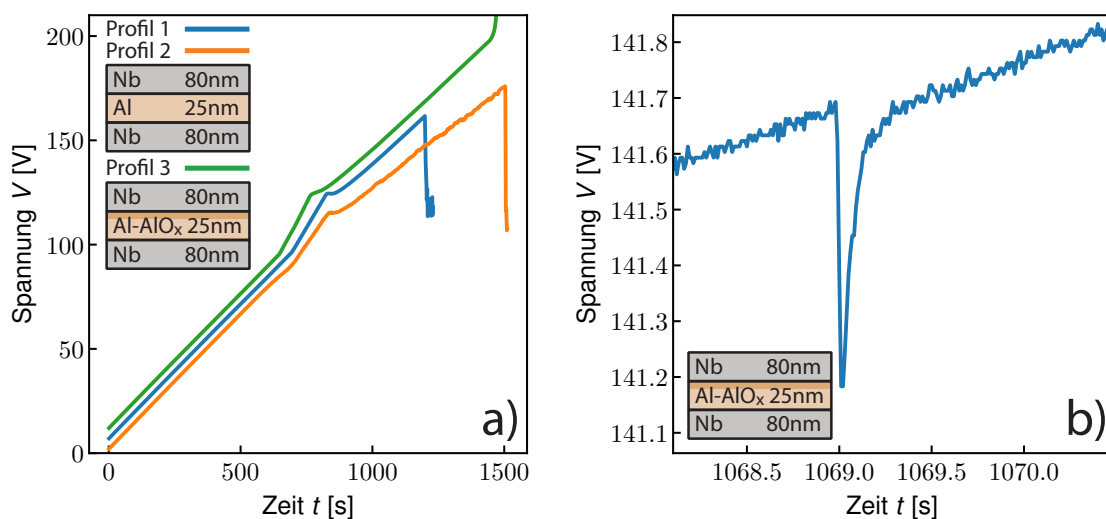


Abb. 4.4: a) Zeitlicher Verlauf der Spannung während der Anodisation von zwei Nb/Al/Nb-Strukturen auf Substrat 1 (Profile 1 und 2) und von einer Nb/Al-AlO_x/Nb-Struktur auf Substrat 2 (Profil 3). b) Charakteristischer Einbruch und Wiederanstieg der Spannung während der Anodisation einer Nb/Al-AlO_x/Nb-Struktur.

Literatur veröffentlichten Profilen anderer Autoren verglichen. Zuletzt wird genauer auf den Verlauf der Profile an den Grenzschichten eingegangen.

Bei der Anodisation der Dreischichtstrukturen auf Substrat 1 kam es zwischen 155 V und 200 V zu einem Einbruch der Spannung um bis zu 100 V. Wurde die Anodisation fortgesetzt, blieb die Spannung für längere Zeit auf einem konstanten Niveau und stieg anschließend wieder rasch an. Eine Untersuchung der relevanten Anodisationsfenster mit einem Lichtmikroskop zeigte, dass dies aus dem in Abschnitt 2.2.3 beschriebenen Aufbruch des Schutzlacks resultierte. Aus diesem Grund wurden die Substrate 2 und 3 bei der Herstellung mit einer SiO₂-Schutzschicht versehen, um eine Anodisation zu höheren Spannungen hin zu ermöglichen. Auf den Substraten 2 und 3 kam es durch diese Modifikation zu keinem Bruch der Schutzschicht.

Zur genaueren Untersuchung dieses Effekts ist in Abbildung 4.4 a) für zwei Nb/Al/Nb-Strukturen auf Substrat 1 und für eine Nb/Al-AlO_x/Nb-Struktur auf Substrat 2 der zeitliche Verlauf der Spannung aufgetragen. Profile 2 und 3 sind zur besseren Sichtbarkeit um 5 V bzw. 10 V nach oben verschoben. Da die SiO₂-Schutzschicht des Anodisationsfensters der Nb/Al-AlO_x/Nb-Struktur nach der Anodisation noch intakt war, blieb die Fläche während der Anodisation konstant. Folglich zeigt die Spannung während der Anodisation der einzelnen Metalle einen monotonen Anstieg. Beim Erreichen des Substrates steigt die Spannungsänderung $\frac{dV}{dt}$ stark an. Auch Profil 1, eine Nb/Al/Nb-Struktur, zeigt bis zum Einbruch der Spannung bei etwa 155 V einen monotonen Anstieg für die einzelnen Schichten. Dies deutet auf ein relativ abruptes

Versagen des Schutzlacks hin. Im Gegensatz dazu weicht Profil 2 bereits deutlich vor dem Einbruch der Spannung bei etwa 175 V von einem monotonen Anstieg ab. Dabei sind starke Fluktuationen der Spannung zu erkennen. Eine mögliche Erklärung stellt ein graduelles Versagen des Schutzlacks dar. Mikroskopische Risse können in diesem Fall zu einer kontinuierlichen Vergrößerung der Fläche und damit zu einem langsamen Rückgang der Spannungsänderung führen. Aus dem Verhältnis der Spannungsänderungen zwischen Profil 1 und Profil 2 kann die theoretische Flächenzunahme berechnet werden. Kurz vor Einbruch der Spannung beläuft sie sich auf ca. 33%. Da ein solches Verhalten während der Anodisation nur einmal beobachtet wurde, konnte es nicht genauer untersucht werden.

Ein weiteres Phänomen, welches bei der Anodisation jeder Dreischichtstruktur beobachtet wurde, waren geringfügige temporäre Einbrüche der Spannung. Der in Abbildung 4.4 b) dargestellte Einbruch kann als charakteristisch für ein solches Ereignis gesehen werden. Typischerweise fiel die Spannung innerhalb von 0,05 s um 0,3 V bis 2 V ab und näherte sich anschließend wieder dem erwarteten Niveau an. Die Zeitkonstante des Anstiegs liegt bei ungefähr 0,1 s. Ab etwa 100 V kam es zu einem gehäuften Auftreten dieser Ereignisse. Jedoch traten einzelne Einbrüche auch bei Spannungen kleiner 50 V auf. Da solche Ereignisse keine langfristige Auswirkung auf das Anodisationsprofil zu haben scheinen, liegt die Vermutung nahe, dass es sich um Messfehler handelt, welche beispielsweise durch eine Fehlfunktion der Stromquelle verursacht worden sein könnten. Für die folgenden Anodisationsprofile wurden derartige Messpunkte entfernt. Dies resultiert in einer übersichtlicheren Darstellung. Solche Fluktuationen der Spannung können jedoch auch eine Vielzahl anderer Hintergründe haben [Gab91]. Beispielsweise sind das Wachstum und die Ablösung von Gasblasen an der Kathode zu nennen [Gab89]. Während der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Anodisationen wurde mehrfach die Bildung von Gasblasen beobachtet. Bei dem Gas handelt es sich möglicherweise um molekularen Wasserstoff, welcher sich während der Anodisation an der Kathode bildet. Langfristig scheint eine genauere Untersuchung und nach Möglichkeit Behebung der Spannungseinbrüche notwendig.

In Abbildung 4.5 a) sind das Anodisationsprofil einer Nb/Al/Nb-Dreischichtstruktur auf Substrat 1 und das Anodisationsprofil einer Nb/Al-AlO_x/Nb-Dreischichtstruktur auf Substrat 2 überlagert. Eine Ausgleichsgerade wurde an die obere Nioblage von Profil 1 im Bereich von 5 V bis 75 V numerisch angepasst. Im Diagramm ist sie als schwarze Linie für den gesamten Spannungsbereich eingezeichnet. Sie zeigt den für Niob erwarteten Wert der Spannungsänderung. Aus der asymptotischen Annäherung von Profil 2 an die Ausgleichsgerade im Bereich der unteren Nioblage folgt die Konstanz der Anodisationsfläche bis zum Aufbruch des Schutzlacks, der als Einbruch der Spannungsänderung erkennbar ist.

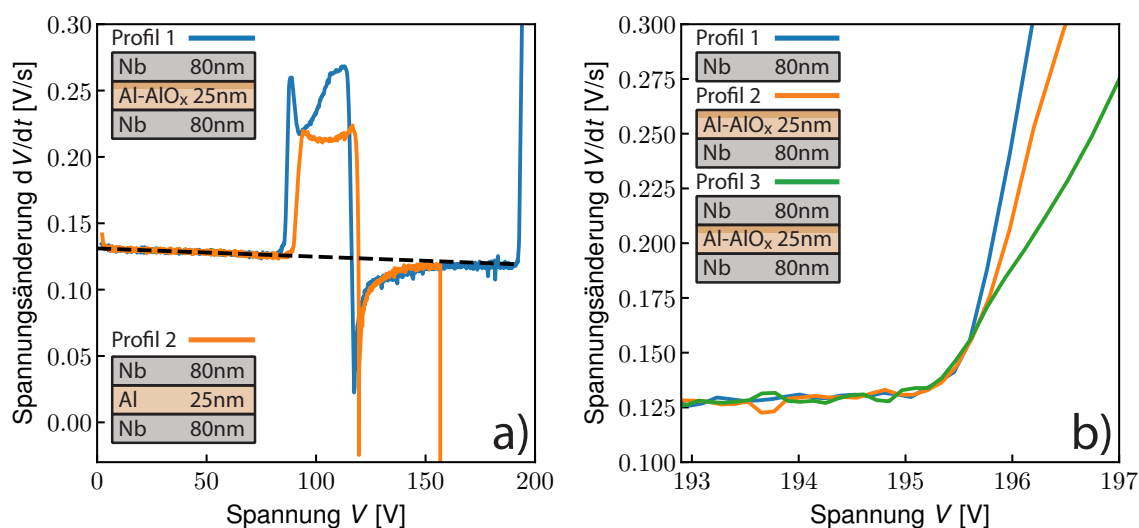


Abb. 4.5: a) Anodisationsprofile einer Nb/Al-AlO_x/Nb-Struktur auf Substrat 2 (Profil 1) und einer Nb/Al/Nb-Struktur auf Substrat 1 (Profil 2). Eine an die obere Nioblage von Profil 1 numerisch angepasste Ausgleichsgerade zeigt den für Niob erwarteten Wert der Spannungsänderung. b) Vergleich der Anstiege der Spannungsänderung am Substrat zwischen einer Einschicht- (Profil 1), Zweischicht- (Profil 2) und Dreischichtstruktur (Profil 3) auf Substrat 2.

Während der Anodisation der oberen Nioblage zeigen die Anodisationsprofile den erwarteten Verlauf. Für die Nb/Al-AlO_x/Nb-Dreischichtstruktur folgt ein steiler Anstieg an der stabilen Grenzschicht sowie ein deutliches Maximum, das dem Aluminiumoxid zugeordnet werden kann. Während der Anodisation der anschließenden Aluminiumschicht lässt sich der aus der Literatur bekannte Anstieg der Spannungsänderung beobachten, welcher zu einem zweiten Maximum vor der instabilen Grenzschicht führt. Der Anstieg ist jedoch deutlich stärker ausgeprägt als für die anodisierten Zweischichtstrukturen. Die Nb/Al/Nb-Dreischichtstruktur zeigt einen wesentlich flacheren Anstieg an der stabilen Grenzschicht. Entgegen der in Abschnitt 2.2.2 angeführten Theorie und den aus der Literatur bekannten Anodisationsprofilen sind auch hier zwei Maxima im Bereich der Aluminiumschicht sichtbar. Anhand der beiden Anodisationsprofile wird deutlich, dass der genaue Verlauf der Spannungsänderung innerhalb der Aluminiumschicht zum jetzigen Zeitpunkt nicht verstanden ist. Zwei mögliche Ansätze scheinen für eine Erklärung der variablen Spannungsänderung in Frage zu kommen. Erstens muss beachtet werden, dass die Aluminiumoxidschicht den Verlauf der Anodisationsfront an einer stabilen Grenzschicht auf ungeklärte Art beeinflusst. Eine theoretische Betrachtung der Grenzschicht AlO_x/Nb nach dem in [Pri80b] dargelegten Grundsätzen scheint sinnvoll. Zweitens kann nicht notwendigerweise angenommen werden, dass die Anodisation von Aluminium in dem verwendeten Elektrolyt mit einer konstanten Ladungseffizienz erfolgt, wie im Rahmen dieser

Arbeit gemessene Anodisationsprofile der 250 nm dicken Aluminiumschicht auf Substrat 3 zeigen, welche in Abschnitt 4.3 genauer diskutiert werden. Der Verlauf der Anodisationsprofile an der instabilen Grenzschicht sowie in der unteren Nioblage ähnelt dem Verhalten, welches auch bei der Anodisation der Zweischichtstrukturen beobachtet wurde. Auffällig ist, dass die Spannungsänderung für die Dreischichtstrukturen deutlich tiefere Werte annimmt. Eventuell besteht hier ein Zusammenhang mit der vertikalen Ausdehnung der Anodisationsfront. Erst gegen Ende der Anodisation bei 190 V scheint die Spannungsänderung das für Niob erwartete Niveau zu erreichen.

Die Anodisationsprofile der Nb/Al-AlO_x/Nb-Dreischichtstrukturen zeigen die in Abschnitt 2.2.4 gelisteten Qualitätskriterien. Insbesondere sind die Größe der Spannungsbereiche des Anstiegs bzw. Abfalls der Spannungsänderung an den Grenzschichten vergleichbar mit Anodisationsprofilen von Mehrschichtstrukturen, aus welchen qualitativ hochwertige Nb/Al-AlO_x/Nb-Josephson-Tunnelkontakte hergestellt wurden [Ima89a, Lac96, Du07].

Um den Einfluss der Anodisation von Grenzschichten auf die Rauheit der Anodisationsfront zu überprüfen, wurden die Anstiege der Spannungsänderung beim Erreichen des Substrates für die unterschiedlichen Schichtstrukturen auf Substrat 2 verglichen. Abbildung 4.5 b) zeigt den Anstieg der Spannungsänderung am Substrat für je eine Messung der Einschicht-, Zweischicht- und Dreischichtstruktur. Hierbei wurden zur besseren Vergleichbarkeit Anodisationsfenster gewählt, welche einen möglichst geringen Abstand auf dem Substrat hatten. Die Anodisationsprofile wurden so verschoben, dass die Beginne der Anstiege zusammenfallen. Wie erwartet zeigen die Zwei- und Dreischichtstrukturen einen flacheren Anstieg, da die vertikale Ausdehnung der Anodisationsfront durch die Anodisation der Grenzschichten zunimmt. Der Spannungsbereich von Beginn des Anstiegs bis zur Verdoppelung der Spannungsänderung ist für die Dreischichtstrukturen im Mittel um 1 V größer als für die Einschichtstrukturen, was einer Vergrößerung der vertikalen Ausdehnung der Anodisationsfront von etwa 2 V entspricht. Dies steht in guter Übereinstimmung zu den in [Koh91] gemachten Beobachtungen eines Auflösungsverlustes während der Anodisation von Mehrschichtstrukturen.

Theoretisch können dem Anstieg der Spannungsänderung am Substrat wesentlich mehr Informationen über die Anodisationsfront entnommen werden. Hierzu muss jedoch die Annahme halten, dass während dem Anstieg außer der Anodisationsfläche A alle Größen in Gleichung 2.10 konstant sind oder ihr zeitlicher Verlauf hinreichend genau bekannt ist. Dies setzt insbesondere voraus, dass die über der SiO₂-Schicht abfallende Spannung vernachlässigbar klein ist. Ist dies der Fall, kann aus dem Anstieg der Spannungsänderung der prozentuale Rückgang der Anodisationsfläche berechnet werden. Dies erlaubt eine Berechnung der statistischen Parameter der Rauheit der

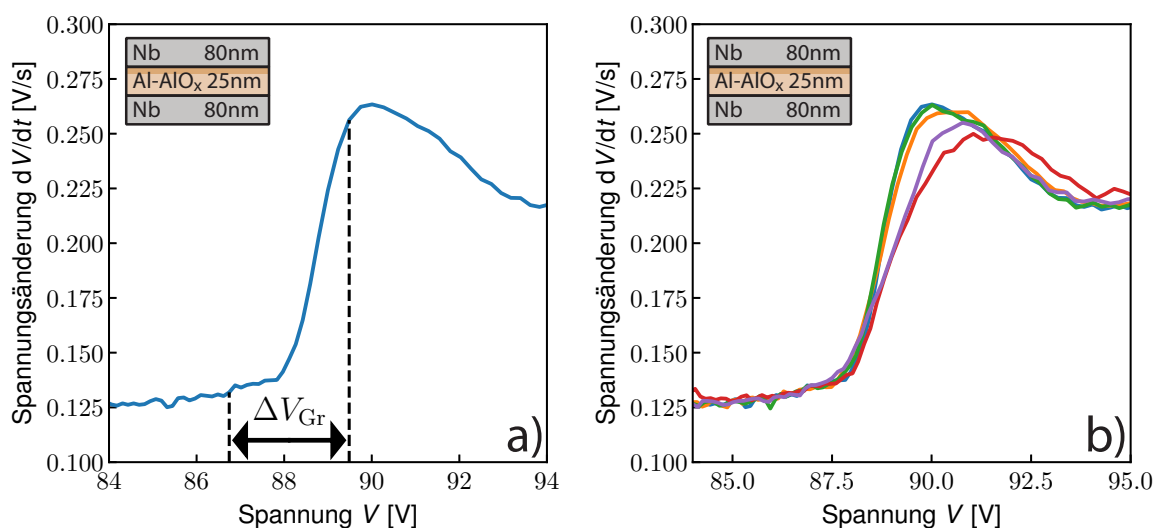


Abb. 4.6: a) Anodisationsprofil der oberen Grenzschicht einer Nb/Al-AlO_x/Nb-Struktur auf Substrat 2 mit eingezeichneter Definition der Übergangsbreite ΔV_{Gr} . b) Vergleich der Anodisationsprofile der oberen Grenzschicht mehrerer Nb/Al-AlO_x/Nb-Strukturen auf Substrat 2.

Anodisationsfront, wie dem Mittenrauhwert R_a , welcher dem arithmetischem Mittel der Beträge der Abweichungen von der mittleren Höhe der Anodisationsfront entspricht [vW89]. Beispielsweise kann so die vertikale Ausdehnung der Anodisationsfront quantifiziert werden, welche die Auflösung des Tiefenprofils limitiert.

Weiterhin wurde der Anstieg der Spannungsänderung an der stabilen Grenzschicht genauer untersucht. Um die Anstiege verschiedener Anodisationsprofile quantitativ vergleichen zu können, wurde die Breite des Übergangs ΔV_{Gr} im Folgenden als der Spannungsbereich definiert, in welchem die Spannungsänderung zwischen 5 % und 95 % der Differenz zwischen den Spannungsänderungsraten zu Beginn und Ende des Anstiegs zunimmt. Abbildung 4.6 a) veranschaulicht diese Definition anhand eines Anodisationsprofils der Nb/Al-AlO_x/Nb-Dreischichtstruktur auf Substrat 2. Für die fünf Messungen dieser Struktur lag die Breite des Übergangs ΔV_{Gr} zwischen 2,7 V und 3,7 V. Für die Nb/Al/Nb-Dreischichtstruktur auf Substrat 1 wurden Werte zwischen 4,1 V und 7,3 V gemessen. Diese wies also einen wesentlich breiteren Übergang an der oberen Grenzschicht auf. Dieser Zusammenhang wurden ebenfalls in [Ima89a] und [Zim18] beobachtet. In [Ima89a] wurde diese Beobachtung durch zwischen den Schichten auftretende Diffusion erklärt, welche die Grenzschicht verbreitert. Diese findet für Nb/Al-AlO_x/Nb-Dreischichtstrukturen nicht statt, da Aluminiumoxid als Diffusionsbarriere agiere. Diese Erklärung beruht wahrscheinlich auf einer Fehlinterpretation der Anodisationsprofile. Wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, erreicht die Spannungsänderung nicht nach Abschluss der Anodisation des letzten Niobs, sondern

erst nach dem Ausgleich der während der Anodisation der Grenzschicht entstandenen Stromdichteveränderungen einen konstanten Wert. Dieser Prozess kann für die Grenzschicht AlO_x/Nb jedoch erst abgeschlossen sein, nachdem die Anodisationsfront die Aluminiumschicht erreicht hat und die Spannungsänderung den für Aluminium erwarteten Wert angenommen hat. Im Anodisationsprofil ist dies der Punkt an dem die abfallende Flanke des Überschingers endet. Aus diesem Grund sind die Anstiege der Spannungsänderung im Diagramm für die beiden genannten Dreischichtstrukturen nicht miteinander vergleichbar. Auch eine Anpassung der Definition von ΔV_{Gr} auf einen Bereich bis zum Erreichen der konstanten Rate für Aluminium löst das Problem nicht, da in diesem Fall für $\text{Nb}/\text{Al}-\text{AlO}_x/\text{Nb}$ -Dreischichtstrukturen die über der Aluminiumoxidschicht abfallende Spannung in der Definition mit eingeschlossen ist. Es erscheint deswegen sinnvoll, sich bei der Interpretation der Übergangsbreite auf den Vergleich mehrerer gleichartiger Schichtstrukturen zu beschränken. Weiterhin muss, wie in Abschnitt 2.2.4 beschrieben, sichergestellt werden, dass die vertikale Ausdehnung der Anodisationsfront vernachlässigbar gering gegenüber der vertikalen Ausdehnung der Grenzschicht ist. Ein Vergleich mit dem wesentlich steileren Anstieg der Spannungsänderung am Substrat während der Anodisation der Einschichtstrukturen legt nahe, dass dies für die gemessenen Dreischichtstrukturen der Fall ist.

In Abbildung 4.6 b) sind mehrere gemessene Anodisationsprofile der $\text{Nb}/\text{Al}-\text{AlO}_x/\text{Nb}$ -Dreischichtstruktur auf Substrat 2 überlagert. Die Anodisationsprofile wurden hierbei auf der Spannungsachse verschoben, sodass die Beginne der Grenzschichten zusammenfallen. Wie deutlich zu erkennen ist, sinkt die maximal erreichte Spannungsänderung mit steigender Breite des Anstiegs ab. Dies ist konsistent mit dem in Abschnitt 2.2.2 angeführten Modell für das Anodisationsverhalten an Grenzschichten. Je glatter die Grenzschicht ist, umso weniger Zeit benötigt die Anodisationsfront für das Passieren der Aluminiumoxidschicht. Über dieser fällt anschließend eine konstante Spannung ab. Folglich nimmt die Spannungsänderung für eine glattere Grenzschicht höhere Werte an, da die Anodisationsfront die Aluminiumoxidschicht in einem kürzeren Zeitraum passiert. Aus diesem Grund kann angenommen werden, dass die Unterschiede im Verlauf der gemessenen Anodisationsprofile der $\text{Nb}/\text{Al}-\text{AlO}_x/\text{Nb}$ -Dreischichtstrukturen auf verschiedene Rauheiten der Grenzschicht und nicht auf eine Schichtdickenvariation der Aluminiumoxidschicht auf dem Substrat zurückzuführen sind.

Die Konsistenz der Ergebnisse mit der Theorie sowie den in der Literatur angeführten Anodisationsprofilen legt nahe, dass sich der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte experimentelle Aufbau zur Bestimmung der Rauheit von Grenzschichten eignet und somit in Zukunft zur Überprüfung und Optimierung des Herstellungsprozesses der in dieser Arbeitsgruppe hergestellten Josephson-Tunnelkontakten eingesetzt werden kann.

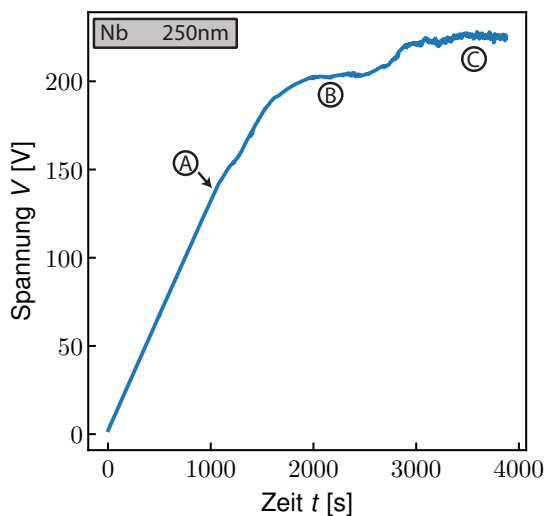


Abb. 4.7: Gemessener zeitlicher Verlauf der Spannung während der Anodisation einer 250 nm dicken Niobschicht auf Substrat 3.

In einer Fortführung dieser Arbeit ist die Messung der Anodisationsprofile von Nb/Al-AlO_x/Nb-Dreischichtstrukturen geplant, welche unterschiedlichen Sauerstoffexpositionen während der Bildung der Aluminiumoxidschicht ausgesetzt wurden. Dies sollte eine Berechnung der während der Anodisation über der Aluminiumoxidschicht abfallenden Spannung erlauben, welche ihrerseits genutzt werden kann, um die kritische Stromdichte von Josephson-Kontakten bei Zimmertemperatur abzuschätzen [Ima89b].

4.3 Schichtdickenlimitationen bei der Anodisation

Wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben, unterliegt die Dicke der bei der Anodisation verwendeten Schichten einer Limitation. Um die im Rahmen dieses experimentellen Aufbaus maximal anodisierbaren Schichtdicken festzustellen, wurden 250 nm dicke Aluminium- und Niobschichten anodisiert.

Abbildung 4.7 zeigt den gemessenen zeitlichen Verlauf der Spannung während der Anodisation einer 250 nm dicken Niobschicht auf Substrat 3. Bis zu einer Spannung von etwa 140 V zeigt das Diagramm den erwarteten monotonen Anstieg (Markierung A). Im Anschluss kommt es zu einem langsameren, unregelmäßigen Anstieg der Spannung. Die Spannungsänderung geht hierbei teilweise bis auf Null zurück, sodass die Spannung über einen längeren Abschnitt konstant bleibt (Markierung B). Schließlich liegt die Spannung mehr als 10 Minuten bei etwa 225 V (Markierung C), sodass die Anodisation abgebrochen wurde. Der zeitliche Verlauf der Spannung ab Markierung A ist zum jetzigen Zeitpunkt nicht verstanden. Der Verlauf der Spannung ähnelt jedoch den Beobachtungen in [Iko79, Nig87], sodass die Vermutung nahe liegt, dass es sich bei der maximal erreichten Spannung um die in Abschnitt 2.2.3

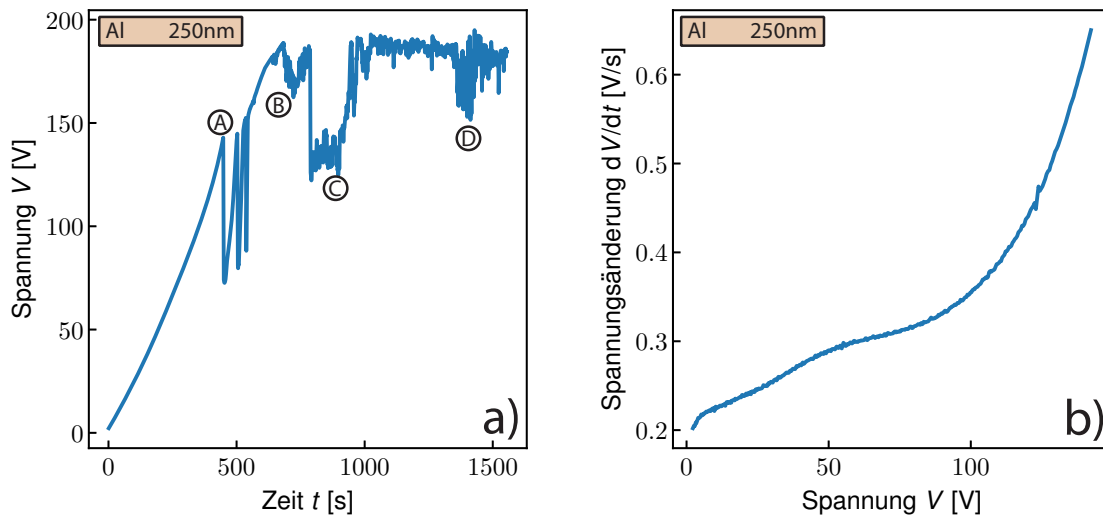


Abb. 4.8: a) Gemessener zeitlicher Verlauf der Spannung während der Anodisation einer 250 nm dicken Aluminiumschicht auf Substrat 3. b) Anodisationsprofil des Spannungsanstiegs in a) bis zu Markierung A.

beschriebene Durchbruchspannung handelt. Die Anodisation einer weiteren 250 nm dicken Niobschicht auf Substrat 3 zeigte ebenfalls das Erreichen einer maximalen Spannung von etwa 225 V, jedoch einen monotonen Anstieg bis ca. 215 V. Über die in [Koh91] angegebene Oxidationsrate (siehe Abschnitt 4.2.1) kann die anodisierte Schichtdicke abgeschätzt werden. Folglich sind beim Erreichen der maximalen Spannung etwa 200 nm Niob anodisiert, was die unter Verwendung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Stromdichte sowie des beschriebenen Elektrolyts maximal anodisierbare Niobschichtdicke darstellt. Probleme mit der Interpretation des Anodisationsprofils treten jedoch ab dem Ende des monotonen Anstiegs auf (Markierung A), welcher in Abbildung 4.7 bereits in einer Tiefe von etwa 125 nm auftritt. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch bei der Anodisation von dünneren Schichten bereits ein Abweichen vom monotonen Anstieg stattfinden kann. Wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben, steigt die Durchbruchspannung logarithmisch mit der Elektrolyt-resistivität. Sollte es sich bei dem beobachteten Phänomen um das Erreichen der Durchbruchspannung handeln, kann die Anodisation dickerer Niobschichten durch eine Erhöhung der Elektrolytresistivität erreicht werden.

Abbildung 4.8 a) zeigt den gemessenen zeitlichen Verlauf der Spannung während der Anodisation einer 250 nm dicken Aluminiumschicht auf Substrat 3. Im Gegensatz zur Anodisation der 250 nm dicken Niobschicht ist der Anstieg der Spannung zu Beginn der Anodisation nicht linear. Stattdessen nimmt die Spannungsänderungsrate $\frac{dV}{dt}$ kontinuierlich zu, bis die Spannung bei etwa 140 V mehrmals um circa 70 V einbricht, um anschließend direkt wieder anzusteigen (Markierung A). Im Anschluss steigt die

Spannung mit im Vergleich zu vor den Einbrüchen verringerter Steigung auf etwa 190 V an. Im weiteren Verlauf kommt es zu mehreren länger anhaltenden Einbrüchen der Spannung (Markierungen B – D). Zwei weitere Anodisationen der der Aluminiumschicht auf Substrat 3 zeigten bis zum Einbruch der Spannung (Markierung A) eine im Vergleich zu Abbildung 4.8 a) gleichartige Zunahme der Spannungsänderung $\frac{dV}{dt}$. Der Einbruch der Spannung fand für diese beiden Messungen jedoch erst bei 150 V statt. Wird die Anodisation längere Zeit über den ersten Einbruch der Spannung fortgesetzt, kommt es zur Bildung eines weißen Belags auf dem Anodisationsfenster. Ein solcher weißer Feststoff wurde ebenfalls in [San70] während der Anodisation von Aluminium in einem Ammoniumpentaborat-Ethylenglycol-Elektrolyt beobachtet, konnte jedoch nicht identifiziert werden. Der Feststoff trat ebenfalls erst bei hohen Spannungen auf und ging mit einer Reduktion der Spannungsänderungsrate $\frac{dV}{dt}$, welche durch einen Rückgang der Ladungseffizienz λ verursacht wurde, der Bildung von Gasen an der Aluminiumoberfläche (CO , CO_2 und H_2) sowie temporären Spannungseinbrüchen einher. Folglich traten eine oder mehrere Nebenreaktionen im Elektrolyt auf (siehe Abschnitt 2.2.1). Im Gegensatz zu den im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Anodisationen blieb die Spannungsänderung $\frac{dV}{dt}$ während der Anodisation von Aluminium jedoch bis zum Auftreten der Nebenreaktionen konstant.

Im Folgenden wird die Spannungsänderung bis zum Einbruch der Spannung genauer betrachtet. Hierzu ist in Abbildung 4.8 b) das zu Abbildung 4.8 a) gehörende Anodisationsprofil für den Bereich von Beginn der Anodisation bis zu Markierung A dargestellt. Wie deutlich zu erkennen ist, ist die Spannungsänderung $\frac{dV}{dt}$ nicht konstant. Bei der Interpretation des Anodisationsprofils muss beachtet werden, dass die Oberflächenrauheit der 250 nm dicken Aluminiumschicht, im Gegenteil zu den wesentlich glatteren Oberflächen der gemessenen Mehrschichtstrukturen auf den Substraten 1 und 2, nicht vernachlässigt werden kann. Aus im Rahmen dieser Arbeit gemachten Raster-Kraft-Mikroskop-Aufnahmen ist bekannt, dass die Oberfläche konische Erhebungen mit einer Höhe von bis zu 100 nm und einem Durchmesser von bis zu 500 nm aufweist. Die Folge ist eine zu Beginn der Anodisation effektiv größere Anodisationsfläche A . Durch die vergrößerte Oberfläche ist die Stromdichte j und nach Gleichung 2.10 die Spannungsänderung $\frac{dV}{dt}$ zu Beginn der Anodisation reduziert. Dieser Effekt kann jedoch nicht die Begründung für den gesamten Anstieg der Spannungsänderung auf über 0,65 V/s sein. Wie aus den Anodisationsprofilen der gemessenen Zweischicht- und Dreischichtstrukturen ersichtlich ist, für welche die Oberflächenrauheit vernachlässigbar ist, beträgt die Spannungsänderung $\frac{dV}{dt}$ zu Beginn der Anodisation der Aluminiumschicht etwa 0,23 V/s. Somit muss ein zusätzliches Phänomen für den Anstieg der Spannungsänderung über diesen Wert hinaus verantwortlich sein. Eine mögliche Erklärung besteht in einer im Verlauf der Anodisation stärker werdenden Nebenreaktion, welche eine Verbindung mit einer höheren Resistivität als Aluminiumoxid

erzeugt. Diese Hypothese ist jedoch nicht in der Lage, die in [Ima89a] während der Anodisation von Nb/Al-AlO_x/Nb-Dreischichtstrukturen gemachte Beobachtung einer Abhängigkeit des Anstiegs der Spannungsänderung in der Aluminiumschicht von der Dicke der unteren Niobelektrode zu erklären. Diese Abhängigkeit legt einen Zusammenhang mit der Mikrostruktur der Aluminiumschicht nahe. Um das Auftreten des Anstiegs der Spannungsänderung $\frac{dV}{dt}$ besser zu verstehen, scheint die Anodisation von dicken Aluminiumschichten in verschiedenen Elektrolyten sinnvoll. Insbesondere könnte sich eines der in [San70] verwendeten Ammoniumpentaborat-Ethylenglycol-Elektrolyte als vorteilhafter für die Anodisationsspektroskopie herausstellen. Für einen Ammoniumpentaborat-Massenanteil von 39 % wurde für die Anodisation von Aluminium eine Ladungseffizienz λ von 100 % bis zu einer Spannung von 450 V erreicht. Zusätzlich müsste die Eignung eines solchen Elektrolyts zur Anodisation von Niob überprüft werden.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die Eigenschaften von supraleitenden Quanteninterferenzdetektoren (SQUIDs), welche zur präzisen Messung magnetischer Flussänderungen eingesetzt werden, hängen im großen Maße von der Qualität und der Reproduzierbarkeit der verwendeten Josephson-Kontakte ab. Zur Optimierung und Überwachung des Herstellungsprozesses der in dieser Arbeitsgruppe verwendeten Nb/Al-AlO_x/Nb-Josephson-Tunnelkontakte soll in Zukunft die Anodisationspektroskopie als Charakterisierungsmethode genutzt werden.

Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Messaufbau für die Anodisationspektroskopie entwickelt, welcher in einem ersten Schritt auf seine Funktionstüchtigkeit überprüft wurde. Dabei wurde unter anderem festgestellt, dass die von der institutseigenen Elektronikabteilung entwickelte und gebaute Konstantstromquelle eine Stromstärke I liefert, welcher bei hohen Lastwiderständen leicht abnimmt. Zudem wurde festgestellt, dass die in der Konstantstromquelle integrierte Schaltung zur Messung der Spannungsänderung aktuell aus bislang nicht geklärten Gründen nicht gewünscht wie funktionstüchtig ist.

In einem zweiten Schritt wurden mehrere im Rahmen dieser Arbeit hergestellte Schichtstrukturen anodisiert. Für die Anodisation mehrerer Nb-Einschichtstrukturen auf dem gleichen Substrat konnte eine gute Reproduzierbarkeit der Anodisationsprofile gezeigt werden. Des Weiteren weisen die Anodisationsprofile unterschiedliche Maximalspannungen während der Anodisation auf, welche qualitativ mit der erwarteten radialen Abhängigkeit der Niob-Schichtdicke auf dem Substrat übereinstimmen. Insgesamt legen die Ergebnisse der Einschichtstrukturen nahe, dass die Anodisationspektroskopie nach vorheriger Kalibration zur Messung der Dicke von Niobschichten geeignet ist.

Die gemessenen Anodisationsprofile von Nb/Al-(AlO_x)-Zweischichtstrukturen zeigen den nach der in [Pri80a] angeführten Theorie für eine instabile Grenzschicht erwarteten Verlauf der Spannungsänderung $\frac{dV}{dt}$. Es wurden mehrere Auffälligkeiten während der Anodisation der Aluminiumschicht gefunden, welche im Zusammenhang mit der Probenherstellung stehen können. Um dies sicherzustellen sind jedoch weitere Messungen erforderlich.

Die Anodisation der Nb/Al/Nb-Dreischichtstrukturen führte aufgrund der hohen erreichten Spannungen zu einem Aufbruch des Schutzlacks. Dies zeigte die Notwendigkeit einer stabileren Schutzschicht zur Definition der Anodisationsfläche, welche durch eine per Lift-Off-Prozess aufgebrauchte SiO₂-Schicht erreicht werden konnte. Die Anodisationsprofile der gemessenen Nb/Al-(AlO_x)/Nb-Dreischichtstrukturen zeigen

Konsistenz mit den aus der Literatur bekannten Profilen. Insbesondere wurde der von vielen Gruppen beschriebene Anstieg der Spannungsänderung während der Anodisation von Aluminium beobachtet, für welchen bislang keine zufriedenstellende Erklärung existiert. Der theoretisch vorhergesagte Einfluss der Grenzschichten auf die Anodisationsfront konnte durch einen Vergleich der Anstiege der Spannungsänderung am Substrat bestätigt werden. Zur genaueren Untersuchung der Grenzschicht wurde eine Übergangsbreite ΔV_{Gr} definiert, welche in Zukunft eine quantitative Analyse der Oberflächenrauheit der Metallschichten ermöglichen sollte. Die untersuchten Dreischichtstrukturen zeigen Übergangsbreiten, welche den in der Literatur als hochwertig eingestuften Nb/Al-(AlO_x)/Nb-Dreischichtstrukturen entsprechen.

Um die mit dem im Rahmen dieser Arbeit entworfenen experimentellen Aufbau maximal anodisierbaren Schichtdicken zu bestimmen und um die Spannungsänderung während der Anodisation von Aluminium genauer zu untersuchen, wurden 250 nm dicke Niob- und Aluminiumschichten anodisiert. Die Anodisationen der Niobschichten zeigten ein Abweichen von der erwarteten Spannungsänderung bei unterschiedlichen Spannungen zwischen 140 V und 215 V. Anschließend kam es zu einer langsamen Annäherung an eine konstante Spannung bei etwa 225 V. Dies entspricht dem erwarteten Verlauf für das Erreichen einer Durchbruchspannung. Die Anodisation der Aluminiumschichten zeigte, dass unter den gegebenen Anodisationsbedingungen keine konstante Spannungsänderung während der Anodisation von Aluminium vorliegt. Der zeitliche Verlauf der Spannung könnte auf das Vorhandensein einer oder mehrerer unerwünschter Nebenreaktionen hindeuten. Hierbei könnte das verwendete Elektrolyt eine Rolle spielen.

Die Konsistenz der Ergebnisse mit der Literatur zeigt, dass in einer Fortführung dieser Arbeit durch den Vergleich zwischen den Strom-Spannungs-Kennlinien von Nb/Al-AlO_x/Nb-Josephson-Tunnelkontakten und den Anodisationsprofilen ihrer Mehrschichtstrukturen eine Analysemethode etabliert werden kann, welche die Vorhersage der supraleitenden Eigenschaften eines Josephson-Tunnelkontakts bei Raumtemperatur ermöglicht und somit zur Prozessoptimierung in dieser Arbeitsgruppe eingesetzt werden kann.

Literaturverzeichnis

- [Bad97] W. A. Badawy und F. M. Al-Kharafi, Electrochemical behaviour of niobium and niobium passive films in nitric acid solutions, *Indian Journal of Chemical Technology*, **4**, 94–100, 1997.
- [Bar57] J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer, Theory of superconductivity, *Physical Review*, **108**(5), 1175–1204, 1957.
- [Bla88] M. G. Blamire, R. E. Somekh, Z. H. Barber, G. W. Morris und J. E. Evetts, Microstructure effects on electronic properties of Nb/Al₂O₃/Nb tunnel junctions, *Journal of Applied Physics*, **64**(11), 6396–6405, 1988.
- [Bla94] M. G. Blamire, Anodization Spectroscopy, in G. C. Smith (Ed.), *Concise Encyclopedia of Materials Characterization*, 14–16, Taylor & Francis, 1994.
- [Buc08] W. Buckel und R. Kleiner, *Superconductivity: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, 2008.
- [Car90] J. P. Carbotte, Properties of Boson-Exchange Superconductors, *Reviews of Modern Physics*, **62**, 1027–1157, 1990.
- [Cla04] J. Clarke und A. I. Braginski, *The SQUID Handbook: Fundamentals and Technology of SQUIDs and SQUID Systems*, John Wiley & Sons, 2004.
- [Dav65] J. A. Davies, B. Domeij, J. P. Pringle und F. Brown, The Migration of Metal and Oxygen during Anodic Film Formation, *Journal of the Electrochemical Society*, **112**(7), 675–680, 1965.
- [Des89] A. Despić und V. P. Parkhutik, Electrochemistry of Aluminum in Aqueous Solutions and Physics of its Anodic Oxide, in B. E. Conway und R. E. White (Ed.), *Modern Aspects of Electrochemistry No. 20*, 401–503, Springer, 1989.
- [Du07] J. Du, A. D. Charles und K. D. Petersson, Study of The Surface Morphology of Nb Films and the Microstructure of Nb/AlO_x-Al/Nb Trilayers, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, **17**(2), 3520–3524, 2007.
- [Ens05] C. Enss und S. Hunklinger, *Low-Temperature Physics*, Springer, 2005.

- [Fle05] A. Fleischmann, C. Enss und G. M. Seidel, Metallic Magnetic Calorimeters, in *Cryogenic Particle Detection*, Band 99 *Topics in Applied Physics*, 151–216, Springer, 2005.
- [For91] K. S. Forcey, D. K. Ross und C. H. Wu, The formation of hydrogen permeation barriers on steels by aluminising, *Journal of Nuclear Materials*, **182**, 36–51, 1991.
- [Gab89] C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam und A. Sahar, Investigation of water electrolysis by spectral analysis. I. Influence of the current density, *Journal of Applied Electrochemistry*, **19**(5), 683–696, 1989.
- [Gab91] C. Gabrielli, F. Huet und M. Keddam, Real-Time Measurement of Electrolyte Resistance Fluctuations, *Journal of the Electrochemical Society*, **138**(12), L82–L84, 1991.
- [Hug85] H. A. Huggins und M. Gurvitch, Preparation and characteristics of Nb/Al-oxide-Nb tunnel junctions, *Journal of Applied Physics*, **57**(6), 2103–2109, 1985.
- [Iko79] S. Ikonopisov, A. Girginov und M. Machkova, Electrical breaking down of Barrier Anodic Films during their Formation, *Electrochimica Acta*, **24**(4), 451–456, 1979.
- [Ima89a] T. Imamura und S. Hasuo, Characterization of Nb/AlO_x-Al/Nb Josephson junctions by anodization profiles, *Journal of Applied Physics*, **66**(5), 2173–2180, 1989.
- [Ima89b] T. Imamura und S. Hasuo, Evaluation of AlO_x barrier thickness in Nb Josephson junctions using anodization profiles, *Applied Physics Letters*, **55**(24), 2550–2552, 1989.
- [Ima91] T. Imamura und S. Hasuo, Cross-sectional TEM observation of Nb/AlO_x-Al/Nb junction structures, *IEEE Transactions on Magnetics*, **27**(2), 3172–3175, 1991.
- [Ima92] T. Imamura, T. Shiota und S. Hasuo, Fabrication of High Quality Nb/AlO_x-Al/Nb Josephson Junctions. I. Sputtered Nb Films for Junction Electrodes, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, **2**(1), 1–14, 1992.
- [IR02] L. Iglesias-Rubianes, P. Skeldon, G. E. Thompson, H. Habazaki und K. Shimizu, Ionic Transport in Anodically Oxidized Al/W Layers, *Journal of The Electrochemical Society*, **149**(2), B23–B26, 2002.

-
- [Jos62] B. D. Josephson, Possible New Effects in Superconductive Tunneling, *Physics Letters*, **1**(7), 251–253, 1962.
- [Joy67] R. E. Joynson, C. A. Neugebauer und J. R. Rairden, Thin Films of Niobium for Cryotron Ground Planes, *Journal of Vacuum Science and Technology*, **4**(4), 171–178, 1967.
- [Kem15] S. Kempf, A. Ferring, A. Fleischmann und C. Enss, Direct-current superconducting quantum interference devices for the readout of metallic magnetic calorimeters, *Superconductor Science and Technology*, **28**(4), 1–12, 2015.
- [Koh91] H. Kohlstedt, K. H. Gundlach und A. Schneider, Investigation of the Tunnel Barrier in Nb-based Junctions Prepared by Sputtering and Electron Beam Evaporation, *IEEE Transactions on Magnetics*, **27**(2), 3149–3152, 1991.
- [Kol08] K. Kolari, High etch selectivity for plasma etching SiO₂ with AlN and Al₂O₃ masks, *Microelectronic Engineering*, **85**(5-6), 985–987, 2008.
- [Kro81] H. Kroger, L. N. Smith und D. W. Jillie, Selective niobium anodization process for fabricating josephson tunnel junctions, *Applied Physics Letters*, **39**(3), 280–282, 1981.
- [Kur88] K. Kuroda und M. Yuda, Niobium-stress influence on Nb/Al-oxide/Nb Josephson junctions, *Journal of Applied Physics*, **63**(7), 2352–2357, 1988.
- [Lac96] V. Lacquantii, S. Maggi, E. Monticone und R. Steni, Properties of RF-sputtered Nb/Al-AlO/sub x//Nb Josephson SNAP junctions, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, **6**(1), 24–31, 1996.
- [Lan07] D. Landolt, *Corrosion and Surface Chemistry of Metals*, EPFL Press, 2007.
- [Leb96] T. S. Lebedeva, S. Y. Navala, P. B. Shpilevoy und I. D. Vojtovich, Express-Control of Superconducting Microcircuits Technology by Anodization Spectroscopy Method, *Le Journal de Physique IV*, **6**(C3), C3–403, 1996.
- [Lew56] J. E. Lewis und R. C. Plumb, A Radiochemical Technique for Determining the Specific Surface Area of Aluminium Metal Surfaces, *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, **1**(1-2), 33–45, 1956.
- [Lon50] F. London, *Superfluids*, Wiley [u.a.], 1950.

- [McM68] W. L. McMillan, Tunneling Model of the Superconducting Proximity Effect, *Physical Review*, **175**, 537–542, 1968.
- [Nig87] R. K. Nigam, K. C. Singh und S. Maken, Electrical breakdown phenomenon and electronic conduction during the anodic growth of Nb₂O₅, *Canadian Journal of Chemistry*, **65**(3), 512–517, 1987.
- [Pri80a] J. P. Pringle, The anodic oxidation of superimposed metallic layers: Theory, *Electrochimica Acta*, **25**(11), 1423–1437, 1980.
- [Pri80b] J. P. Pringle, The anodic oxidation of superimposed niobium and tantalum layers: Theory, *Electrochimica Acta*, **25**(11), 1403–1421, 1980.
- [Rob79] R. M. Roberts, T. S. Elleman, H. Palmour III und K. Verghese, Hydrogen Permeability of Sintered Aluminum Oxide, *Journal of the American Ceramic Society*, **62**(9-10), 495–499, 1979.
- [Saa93] J. Saarilahti, J. Likonen und L. Grönberg, Comparison of anodization spectroscopy with SIMS and RBS measurements for the characterization of Nb/Al-AlO_x/Nb Josephson junction structures, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **79**(1-4), 474–477, 1993.
- [San70] R. W. Santway und R. S. Alwitt, Side reactions during the anodization of aluminum in a glycol borate electrolyte, *Journal of The Electrochemical Society*, **117**(10), 1282–1286, 1970.
- [Sch02] P. Schmuki, From Bacon to barriers: a review on the passivity of metals and alloys, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **6**(3), 145–164, 2002.
- [Ske90] P. K. Skeldon, K. Shimizu, G. E. Thompson und G. C. Wood, Direct observation of anodic film growth on superimposed aluminium and tantalum metallic layers, *Philosophical Magazine B*, **61**(5), 927–938, 1990.
- [vW89] H. von Weingraber und M. Abou-Aly, *Handbuch Technische Oberflächen: Typologie, Messung und Gebrauchsverhalten*, Friedrich Vieweg & Sohn, 1989.
- [Zim18] F. Zimmerer, *Beurteilung der Qualität von Nb/Al-AlO_x/Nb-Josephson-Kontakten und Charakterisierung des Herstellungsprozesses von Nb/Al-AlO_x/Nb-Dreischichtstrukturen*, Bachelorarbeit, Universität Heidelberg, 2018.

Danksagung

Ich möchte mich bei allen Menschen bedanken, die mich beim Schreiben dieser Arbeit unterstützt haben. Mein besonderer Dank geht an:

SEBASTIAN KEMPF für die stets vorzügliche Betreuung meiner Arbeit und dafür, dass er mein Interesse an der Tieftemperaturphysik geweckt hat.

Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe, die ich in meiner Zeit am Kirchhoff Institut kennengelernt habe. Insbesondere FABIENNE BAUER, DANIEL RICHTER, MATTHÄUS KRANTZ, FELIX AHRENS und MATHIAS WEGNER, die für meine Fragen stets umfangreiche Antworten und für meine Probleme stets sinnvolle Anregungen hatten.

Arwen Henrich für das Korrekturlesen meiner Arbeit und die Geduld die sie stets mit mir aufbringt.

Vielen Dank.

Erklärung

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

Heidelberg, den 8. April 2019

.....

(Jakob Henz)