



Institut für Festkörperforschung

***Entwicklung und Aufbau einer
neuartigen MOCVD-Anlage
zum Wachstum ferroelektrischer
Dünnschichten***

Patrick Ralf Schäfer

***Entwicklung und Aufbau einer
neuartigen MOCVD-Anlage
zum Wachstum ferroelektrischer
Dünnschichten***

Patrick Ralf Schäfer

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3956

ISSN 0944-2952

Institut für Festkörperforschung Jül-3956

D 82 (Diss., Aachen, RWTH, 2002)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 02461/61-5220 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Kurzfassung

Oxidkeramische Dünnschichten mit hoher dielektrischer Permittivität oder ferroelektrischen Eigenschaften werden zur Zeit weltweit auf ihren Einsatz in hochintegrierten dynamischen Halbleiterspeichern (DRAMs) bzw. nichtflüchtigen ferroelektrischen Speichern (FeRAMs) untersucht. Die Integration elektrokeramischer Materialien in die CMOS-Siliziumtechnologie erfordert einen Herstellungsprozeß, mit dem keramische Dünnschichten gleichmäßiger Zusammensetzung und Schichtdicke auf dreidimensional strukturierten Oberflächen konform abgeschieden werden können. Dabei dürfen die darunterliegenden Siliziumstrukturen nicht durch zu hohe Prozeßtemperaturen und daraus resultierende Diffusionsprozesse geschädigt werden. Da diese Bedingungen von der „metal-organic chemical vapor deposition“ (MOCVD) erfüllt werden können, wird diese Methode im Hinblick auf industrielle Nutzung als die aussichtsreichste angesehen.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich deshalb mit der Herstellung ferroelektrischer Dünnschichten mit Hilfe des MOCVD-Verfahrens. Den Schwerpunkt bilden dabei Entwicklung und Aufbau einer kompletten MOCVD-Versuchsanlage, die mit einem neuartigen kontaktlosen Verdampfersystem ausgestattet ist. Hier werden die Precursoren von einem Ultraschallzerstäuber vernebelt und dann in einen heißen Gasstrom injiziert, so daß sie verdampfen, ohne mit einer heißen Oberfläche in Berührung zu kommen. Auf diese Weise wird der größte Nachteil konventioneller Verdampferkonzepte, die Verschmutzung des Verdampferelementes durch sich zersetzende Chemikalien, vollständig umgangen, so daß die Anlage nahezu wartungsfrei ist. Im direkten Vergleich mit dem bewährten *Direct Liquid Injection Subsystem DLI-25C*, welches uns von MKS Instruments leihweise zur Verfügung gestellt wurde, konnten die Vorteile berührungsfreier Verdampfung demonstriert werden.

Darüber hinaus wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Standardprozesse zur Abscheidung der ternären Oxide SrTiO_3 , BaTiO_3 und PbTiO_3 entwickelt und Wachstumsstudien durchgeführt. An MIM-Strukturen mit Pt als Elektrodenmaterial und SrTiO_3 als Dielektrikum vorgenommene elektrische Messungen zeigen eine Schichtqualität, die vergleichbar ist mit den in der Literatur vorgestellten Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen. Weiterhin konnte erstmalig das Mischkristallsystem $(\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x})\text{TiO}_3$ mittels MOCVD abgeschieden werden. Dieses Material ist in Dünnschichtform noch weitgehend unbekannt. Da es einen Übergang zwischen dem in Dünnschichtform superparaelektrischen Bariumtitanat und dem ferroelektrischen Bleititanat darstellt, eignet es sich sehr gut als Modellsystem zur Untersuchung des Einflusses mechanischer Spannungen auf die Schichteigenschaften. Durch Variation des Blei/Barium-Verhältnisses läßt sich die tetragonale Verzerrung der Gitterzellen in weiten Bereichen variieren.

Abstract

Oxide ceramic thin films with a high permittivity or ferroelectric properties are currently investigated worldwide regarding their application in highly integrated dynamic solid state memories (DRAMs) or non-volatile ferroelectric memories (FeRAMs). The integration of electroceramic materials into the CMOS silicon technology requires a manufacturing process capable of depositing ceramic thin films with uniform composition and structure on three-dimensional surfaces. Thereby, the underlying silicon structures must not be damaged by high process temperatures and resulting diffusion processes. These requirements can be fulfilled by the “metal-organic chemical vapor deposition” (MOCVD) that is considered the most promising method for the growth of ceramic thin films with respect to industrial use.

This thesis deals with the production of ferroelectric thin films using the MOCVD technology. The main focus is put on the design and construction of a complete MOCVD research system that is equipped with a novel non-contact vaporizer system. The precursors are nebulized in an ultrasonic atomizer and injected into a hot gas stream, so they can vaporize without getting into contact with a hot surface. Hence, one of the biggest disadvantages of conventional vaporizer concepts, the contamination of the vaporizing element with decomposing chemicals, could be avoided completely, resulting in a nearly maintenance-free system. In a direct comparison with the well-established *Direct Liquid Injection Subsystem DLI-25C* from MKS Instruments, the advantages of non-contact evaporation were clearly demonstrated.

Additionally, the scope of this work included the development of standard deposition processes for the ternary oxides SrTiO_3 , BaTiO_3 und PbTiO_3 and growth studies were performed. Electrical measurements performed on MIM structures with Pt electrodes and SrTiO_3 as dielectric indicate a high film quality comparable with results presented in the literature. Furthermore, for the first time the solid solution $(\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x})\text{TiO}_3$ has been deposited by MOCVD. This material system is widely unknown in thin film form and it is well suited as a model system to investigate the influence of mechanical stresses on the film properties, because it represents a transition between the (as a thin film) superparaelectric barium titanate and the ferroelectric lead titanate. Through variation of the lead/barium ratio the tetragonal distortion of the lattice cell could be adjusted in a wide range.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	5
1.1. Technische Relevanz ferroelektrischer Materialien	5
1.2. Schichtabscheidung mittels MOCVD	7
1.3. Zielsetzung.....	9
2. Materialsysteme	10
2.1. Kristallstruktur	10
2.2. Para- und ferroelektrische Eigenschaften	11
2.3. Dünne Schichten.....	15
3. MOCVD-Abscheidung von Oxid-Keramiken	18
3.1. Einfaches Wachstumsmodell	19
3.2. Überblick über die Precursoren	20
3.3. Grundlagen der MOCVD-Prozesse	23
3.3.1. Nukleation und Kristallwachstum	23
3.3.2. Thermodynamik des Wachstums.....	24
3.3.3. Transportphänomene in der Gasphase	25
3.3.4. Reaktionskinetik.....	30
3.4. Technische Realisierung von CVD-Anlagen.....	33
3.5. Zuführung der Precursoren	37
3.5.1. Bubbler	37
3.5.2. Verdampfersysteme für gelöste Precursoren.....	39
4. Probenvorbereitung und Charakterisierungsmethoden	45
4.1. Vorbereitung der Proben	45
4.2. Analyse-Methoden	46
4.2.1. Röntgendiffraktometrie (XRD)	46
4.2.2. Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF)	47
4.2.3. Rutherford-Rückstreu-spektroskopie (RBS).....	49
4.2.4. Sonstige Methoden.....	50
4.3. Elektrische Charakterisierung.....	51
4.3.1. Dielektrizitätskonstante und Verlustwinkel	51
4.3.2. Ferroelektrische Hysterese	52
4.3.3. Bestimmung der Leckströme	53
5. Anlagenbeschreibung und Versuchsdurchführung.....	55
5.1. Modulare CVD-Versuchsanlage	55
5.1.1. Gasverteilung	58
5.1.2. Vakuumsystem.....	59
5.1.3. Anlagensteuerung.....	61
5.2. Kontaktloser Verdampfer mit Ultraschalldüse.....	63

5.3. Ermittlung der optimalen Prozeßparameter	67
5.4. Direct Liquid Injection System MKS DLI-25C.....	70
5.4.1. Integration in die MOCVD-Anlage.....	70
5.4.2. Abscheidung von Bariumtitanat.....	72
6. Untersuchte Schichtsysteme	77
6.1. SrTiO_3	78
6.1.1. Schichtwachstum.....	78
6.1.2. Strukturelle Charakterisierung.....	80
6.1.3. Morphologische Charakterisierung	82
6.1.4. Elektrische Eigenschaften.....	84
6.2. BaTiO_3	89
6.2.1. Schichtwachstum.....	89
6.2.2. Strukturelle Charakterisierung.....	93
6.2.3. Morphologische Charakterisierung	95
6.3. PbTiO_3	96
6.3.1. Schichtwachstum.....	99
6.3.2. Strukturelle Charakterisierung.....	103
6.3.3. Morphologische Charakterisierung	106
6.3.4. Elektrische Eigenschaften.....	110
6.4. $(\text{Pb,Ba})\text{TiO}_3$	111
6.4.1. Schichtwachstum.....	112
6.4.2. Strukturelle Charakterisierung.....	115
6.4.3. Morphologische Charakterisierung	118
7. Schlußfolgerungen	122
7.1. Zusammenfassung	122
7.2. Ausblick.....	123
8. Literaturverzeichnis	125

1. Einleitung

1.1. Technische Relevanz ferroelektrischer Materialien

Elektrokeramische Dünnschichten weisen eine Vielzahl interessanter elektrischer Eigenschaften auf, deren Untersuchung Gegenstand weltweiter interdisziplinärer Forschungsaktivitäten ist. Die Ausnutzung von ferroelektrischen, elektro- und magneto-optischen oder piezo- und pyroelektrischen Effekten ermöglicht die Realisierung völlig neuartiger Mikrobaulemente im Bereich der Speicher, Sensoren und Aktuatoren [1][2].

Die Integration von Hoch-Epsilon-Dielektrika in Halbleiterspeicher wird als Meilenstein für die Entwicklung zukünftiger Speichertechnologien angesehen. In DRAMs (dynamic random access memories) sollen die herkömmlichen $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ -Dielektrika abgelöst werden, um eine höhere Integration und damit die Realisierung größerer Speicherdichten zu ermöglichen. Seit der Entwicklung des NMOS-DRAMs im Jahre 1967 [3] und der ersten Massenproduktion des INTEL i4096 im Jahre 1972 hat sich die Speicherkapazität mit jeder neuen DRAM-Generation alle drei Jahre vervierfacht [4].

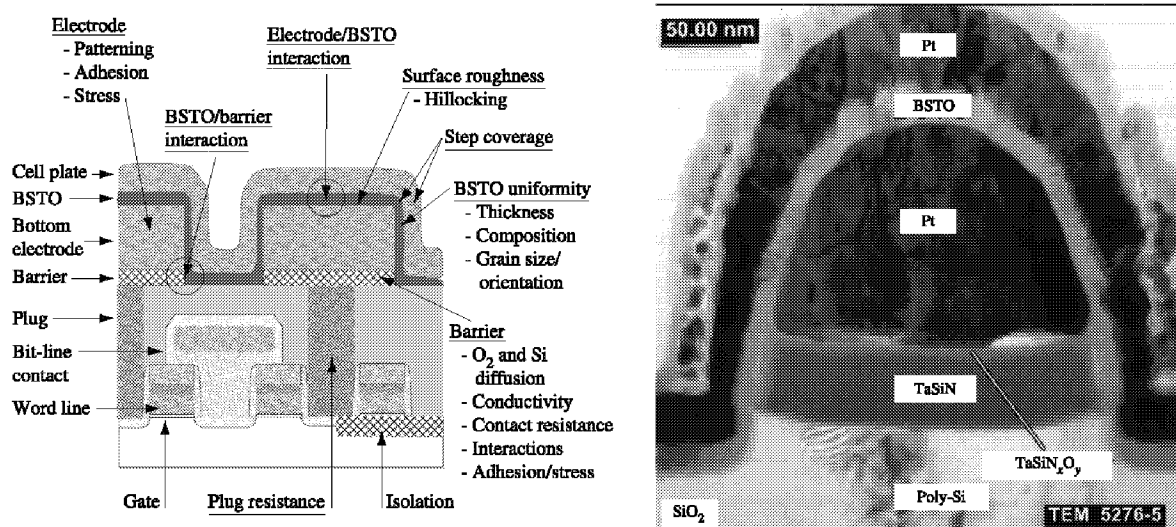


Abbildung 1.1: Links Querschnitt durch eine zukünftige DRAM-Zelle mit BST-Dielektrikum, mit aufgeführt sind die wesentlichen technologischen Probleme, die bei deren Herstellung zu erwarten sind. Rechts TEM cross section durch die Kondensatorstruktur einer Speicherzelle. Die Strukturgröße (feature size) beträgt hier $0,2 \mu\text{m}$, die BST-Schicht ist 27 nm dick. Aus [5].

Um die Chipgröße nicht beliebig ansteigen zu lassen, wurde die Zellenfläche mit jeder Speichergeneration ungefähr halbiert. Zum sicheren Auslesen der Information aus der Speicherzelle ist eine Ladung von 20 bis 30 fC erforderlich, daher muß die Kapazität des Speicherkondensators weitgehend konstant bleiben. Für die ersten DRAM-Genera-

tionen reichte es noch aus, die Dicke des Dielektrikums proportional zur Kondensatorfläche zu reduzieren. Später war es dann zusätzlich notwendig, vom planaren Aufbau des Zellkondensators zu dreidimensionalen Strukturen überzugehen. Da diese Technologien in absehbarer Zeit an ihre Grenzen stoßen werden, ist für die Zukunft der Einsatz alternativer Dielektrika mit höheren Dielektrizitätszahlen unumgänglich.

Als aussichtsreiche Materialklasse für die Anwendung in zukünftigen DRAMs wird weltweit Barium-Strontiumtitanat, kurz BST, in Zusammensetzungen von $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$ bis $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ angesehen. Die sehr hohe Dielektrizitätskonstante dieses Materials ($\epsilon_r = 200 - 600$ in Dünnschichten) ermöglicht eine Realisierung des Zellenkondensators für zukünftige Gbit-Speicher in einfacher Stack-Struktur [6]. Abbildung 1.1 zeigt schematisch den Aufbau einer solchen Stack-Zelle, daneben ist eine TEM-Aufnahme einer Speicherkondensator-Teststruktur wiedergegeben [5].

Ein weiterer bedeutender Anwendungsbereich für elektrokeramische Dünnschichten mit hoher Dielektrizitätszahl findet sich im Bereich der integrierten Kondensatoren. Filter- oder Entkoppelkondensatoren in Mikroprozessoren oder in monolithisch integrierten Mikrowellenschaltkreisen (MMICs) können so mit auf dem Substrat untergebracht werden [7]. Unter Ausnutzung der Feldabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten lassen sich Filter oder Resonatoren spannungsgesteuert abstimmen [8].

Wird statt des paraelektrischen Dielektrikums ein ferroelektrisches Material verwendet, dann lassen sich aus der bekannten DRAM-Struktur nichtflüchtige Speicher ableiten [9]. Diese sogenannten FeRAMs (ferroelectric random access memories) nutzen die schaltbare remanente Polarisierung der Keramik, um die beiden binären Zustände darzustellen. Sie zeichnen sich durch eine hohe Anzahl von Schaltzyklen ($>10^{14}$) und schnelle Zugriffszeiten (<50 ns) aus und besitzen damit das Potential, in Zukunft den Markt der Speicherbausteine wesentlich zu bestimmen und einen großen Teil der bisherigen flüchtigen und nichtflüchtigen Speichertypen zu ersetzen. Als mögliche Ferroelektrika für FeRAMs werden zur Zeit die Materialsysteme Blei-Zirkonat-Titanat ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, PZT) und Strontium-Wismuth-Tantalat ($\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, SBT) angesehen.

Ein bedeutender Aspekt bei der Anwendung elektrokeramischer Materialien ist deren Integration in die heute übliche CMOS-Siliziumtechnologie. Dies stellt für die Prozeßtechnik eine große Herausforderung dar. Es muß ein Herstellungsprozeß gefunden werden, mit dem keramische Dünnschichten gleichmäßiger Zusammensetzung und Schichtdicke auf dreidimensional strukturierten Oberflächen abgeschieden werden können. Dabei dürfen die darunterliegenden Siliziumstrukturen nicht durch zu hohe Temperaturbelastung oder durch Diffusion von Metallionen geschädigt werden.

1.2. Schichtabscheidung mittels MOCVD

Mit dem Übergang der ferroelektrischen Materialien aus dem Bereich der Forschung in die industrielle Produktion nehmen die Verfahren zur Abscheidung elektrokeramischer Dünnschichten eine Schlüsselposition in der „ultra large scale integration“ (ULSI) ein. Dünne Schichten aus den unterschiedlichsten keramischen Materialien mit verschiedenster Mikrostruktur, die von epitaktischen über texturierte polykristalline Schichten bis hin zu amorphen Filmen reicht, werden künftig zur Produktion mikroelektronischer Bauelemente benötigt.

Von den zahlreichen Methoden zur Dünnschichtherstellung [10] ist zur Zeit das MOCVD-Verfahren (metal-organic chemical vapor deposition) im Hinblick auf industrielle Nutzung am vielversprechendsten. Im Gegensatz zu den physikalischen Abscheidemethoden, wie z.B. Sputtern oder Aufdampfen, ermöglichen die CVD-Verfahren eine sehr gute Kantenbedeckung dreidimensionaler Oberflächen. Mit MOCVD können auf den heute üblichen Wafergrößen von 100 bis 200 mm Durchmesser homogene Schichten in der geforderten Dicke von 20 bis 200 nm konform abgeschieden werden.

CVD-Verfahren beruhen auf chemischen Reaktionen, die auf einer heißen Oberfläche stattfinden. Die Ausgangsstoffe gelangen durch Diffusion an den Reaktionsort, daher können beliebig geformte dreidimensionale Objekte beschichtet werden. Durch ausreichend hohe Wachstumsraten bei relativ niedrigen Prozeßtemperaturen läßt sich die thermische Belastung der Wafer gering halten. In der Halbleiterindustrie haben sich CVD-Verfahren zur Abscheidung der unterschiedlichsten Materialien etabliert, sie dienen dort z.B. zur Herstellung amorpher dielektrischer Zwischenschichten (SiO_2 , SiN_x) für CMOS-Prozesse [11][12][13] oder zum Wachstum von epitaktischen III-V-Halbleitern (GaAs, InP) für die Optoelektronik [14][15][16] oder für Hochfrequenzanwendungen [17][18]. In diesem Fall wird an Stelle von „CVD“ häufig der Begriff „Gasphasenepitaxie“ (VPE, vapor phase epitaxy) gebraucht.

Zu den Prinzipien der chemischen Gasphasenabscheidung sind eine Reihe von Lehrbüchern und Übersichtsartikeln erschienen [25][26][27], die viele grundlegende Fragen, welche unabhängig von den speziellen Materialien gelten, behandeln. Für die Abscheidung von Materialsystemen, die Metallionen als Komponenten enthalten, war die Entwicklung spezieller Precursoren erforderlich, die auf metallorganischen Verbindungen basieren. Daraus ist die MOCVD als spezielle Untergruppe der CVD-Verfahren entstanden. Die Entwicklung von Precursoren für die Gruppe II-Metalle Barium und Strontium stellte sich als besonders schwierig heraus, sie hat jedoch nach der Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleiter einen gewaltigen Schub erfahren [19]. Gegenwärtig können neben den Hoch- T_c -Supraleitern auch zahlreiche ferroelektrische Materialien routinemäßig hergestellt und auf verschiedenen Substraten aufgewachsen werden, so z.B. $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ und $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ [20][21][22] oder $\text{BaTiO}_3 - (\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3 - \text{SrTiO}_3$ [23][24]. Trotz aller bisherigen Fortschritte, die im Labormaßstab erzielt wurden,

stellt die Abscheidung von Filmen mit der für die Massenproduktion geforderten Reproduzierbarkeit und Zuverlässigkeit noch eine weitere Herausforderung dar [20]. Darüber hinaus setzt jede Änderung des Systems Material – Substrat – Anlage wieder neue Entwicklungen und Optimierungen voraus.

Die technisch einfachsten CVD-Prozesse ergeben sich, wenn gasförmige Precursoren zur Verfügung stehen. Feste oder flüssige Ausgangsstoffe müssen erst in die Gasphase überführt werden, was bei der Abscheidung von Hoch- T_c -Supraleitern oder Dielektrika, welche die Erdalkalimetalle Barium und Strontium enthalten, eins der größten Probleme darstellt. Die momentan am weitesten verbreiteten Precursoren $\text{Ba}(\text{thd})_2$ und $\text{Sr}(\text{thd})_2$ liegen als Feststoffe vor und müssen daher zum Erreichen akzeptabler Dampfdrücke auf weit über 200 °C erwärmt werden. Wiederholtes Erwärmen in die Nähe des Schmelzpunktes führt jedoch zu einer teilweisen Zersetzung der Precursoren [28].

Um die mit der direkten Sublimation verbundenen Nachteile zu eliminieren, wurden Verfahren entwickelt, bei denen die Precursoren in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst sind. Diese Lösungen werden bei Raumtemperatur gemischt und dosiert, bevor sie verdampft und in den Reaktionsraum geleitet werden. Meistens erfolgt eine sogenannte Flash-Verdampfung [29][30], bei der die Precursorlösung auf ein beheiztes Verdampferelement geleitet wird und dort schlagartig in die Gasphase übergeht. Da die Temperatur des Verdampfers geringfügig oberhalb des Siedepunktes der am wenigsten flüchtigen Komponente der Precursorlösung liegen muß, kann es zu einer teilweisen Zersetzung der Precursoren kommen, was bei längeren Betrieb eine Verstopfung des Verdampferelementes zur Folge hat. Daher wurden alternative Verdampfungsverfahren entwickelt, bei denen eine berührungslose Verdampfung der Precursorlösung erfolgt [86][90][93]. Die Funktionsprinzipien von Flashverdampfung und kontaktloser Verdampfung sind in Abbildung 1.2 einander gegenübergestellt.

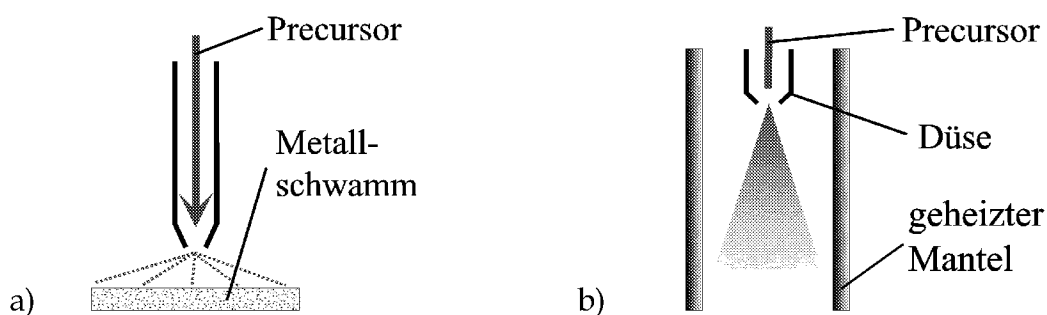


Abbildung 1.2: a) Flash-Verdampfung des Precursors im Kontakt mit einer heißen Oberfläche, hier einer beheizten Metallfritte, b) kontaktlose aerosolunterstützte Verdampfung: der Precursor wird vernebelt und in einen heißen Gasstrom eingeleitet.

1.3. Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung sowie der Aufbau einer kompletten MOCVD-Versuchsanlage, die zur Evaluierung unterschiedlicher Verdampfersysteme sowie zur routinemäßigen Produktion elektrokeramischer Dünnschichten für institutsinterne Forschungszwecke eingesetzt wird. Diese Anlage soll mit einem neu entwickelten Verdampfer ausgestattet werden, in dem die Precursoren durch eine Düse kontrolliert vernebelt und anschließend berührungsfrei verdampft werden.

Wesentliche Aspekte der vorliegenden Arbeit sind:

- Ein modularer Aufbau der MOCVD-Anlage soll einen Austausch einzelner Komponenten, insbesondere des Verdampfersystems, mit geringem Aufwand und in kurzer Zeit ermöglichen. So können verschiedene Systeme getestet und verglichen werden.
- Der Schwerpunkt liegt auf einem kontaktlosen Verdampferkonzept, bei dem die Precursoren in einem heißen Gasstrom verdampft werden. Hierfür müssen geeignete Precursoren und Lösungsmittel ausgewählt werden.
- Am Beispiel eines Verdampfersystems vom Typ MKS *DLI-25C* soll der kontaktlose Verdampfer mit einem kommerziell verfügbaren Kontaktverdampfer in Hinblick auf seine Eignung zur Verarbeitung von Precursorcocktails verglichen werden.
- Es sollen Standardprozesse zur Abscheidung verschiedener ternärer Oxide (SrTiO_3 , BaTiO_3 und PbTiO_3) entwickelt und optimiert werden.
- Schließlich soll ein Prozeß zur Herstellung von Blei-Bariumtitanat-Dünnschichten ($(\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x})\text{TiO}_3$, kurz PBT) entwickelt werden. Dieses Mischkristallsystem ist als Modellsystem von besonderer Bedeutung, da es einen Übergang zwischen dem gut charakterisierten superparaelektrischen Bariumtitanat und dem gleichfalls gut charakterisierten ferroelektrischen Bleititanat darstellt. Es stellt außerdem besondere Anforderungen an die MOCVD-Anlage, da Precursoren mit sehr unterschiedlichen Siede- und Zersetzungstemperaturen gemeinsam verarbeitet werden müssen.
- Die hergestellten Proben sollen strukturell und soweit möglich auch elektrisch charakterisiert werden.

Damit wird in dieser Arbeit neben dem Aufbau der Anlage auch die Prozeßvorentwicklung durchgeführt werden. Mit der Demonstration der Anwendbarkeit der Prozesse für planare Schichten sind die Grundlagen für weitergehende Forschungsarbeiten im Hinblick auf 3D-konforme Abscheidung und Integration in die CMOS-Technologie gelegt und die Anlage kann zur Herstellung von anwendungsnahen Teststrukturen zur Verfügung gestellt werden.

2. Materialsysteme

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden MOCVD-Prozesse für die Materialien SrTiO_3 , BaTiO_3 und PbTiO_3 , sowie für das Mischkristallsystem $(\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x})\text{TiO}_3$ entwickelt. Diese Materialien werden in den Lehrbüchern von Xu [35], Jaffe/Cook/Jaffe [36] und Jona/Shirane [39] ausführlich beschrieben. In diesem Kapitel sollen daher nur wichtigsten Eigenschaften dieser Materialien dargestellt werden.

2.1. Kristallstruktur

Alle hier betrachteten Materialien kristallisieren in der Perowskitstruktur $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3^{2-}$, deren kubische Elementarzelle in Abbildung 2.1 dargestellt ist. Die Bezeichnung Perowskit stammt von dem Mineral CaTiO_3 . Sie wird heute allgemein für diese kubische und für verwandte verzerrte Strukturen verwendet, so daß sie für eine umfangreiche Materialklasse steht. Im Perowskitgitter ist das große A^{2+} -Kation zwölffach in Form eines Kuboktaeders koordiniert. Das kleinere B^{4+} -Kation befindet sich in der Mitte eines Oktaeders aus O^{2-} -Anionen und liegt damit in sechsfacher Koordination vor.

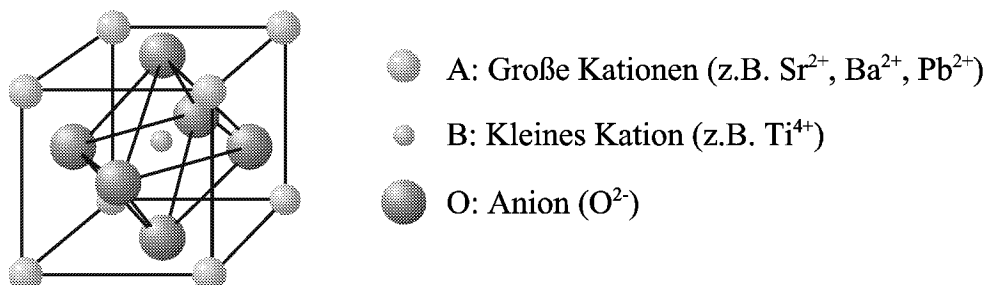


Abbildung 2.1: Die Einheitszelle der Perowskitstruktur ABO_3 in der paraelektrischen kubischen Phase.

Die Verzerrung der Einheitszelle hängt stark von den Ionenradien der Kationen ab. Die verschiedenen Formen der Verzerrung sind für Bulk-Keramiken in Abbildung 2.2 zusammengefaßt. Über die Ionenradien der einzelnen Elemente finden sich in der Literatur teilweise abweichende Angaben. Nach [31] betragen die Ionenradien für Ba^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} 1,35 Å, 1,24 Å und 1,16 Å, für Ti^{4+} , Zr^{4+} 0,65 Å und 0,81 Å, sowie für O^{2-} 1,39 Å.

In Abbildung 2.2 ist ein wichtiger Unterschied zwischen den – ansonsten in anderen Eigenschaften sehr ähnlichen – Keramiken SrTiO_3 , BaTiO_3 und PbTiO_3 erkennbar: Während SrTiO_3 bei Raumtemperatur kubisch ist, sind die Einheitszellen von BaTiO_3 und PbTiO_3 tetragonal verzerrt. Dieser strukturelle Unterschied hat zur Folge, daß die beiden letzteren Materialien ferroelektrisches Verhalten zeigen, SrTiO_3 jedoch nicht. In ferroelektrischen Kristallen liegt eine spontane Polarisierung vor, die durch Anlegen eines äußeren Feldes umorientiert werden kann.

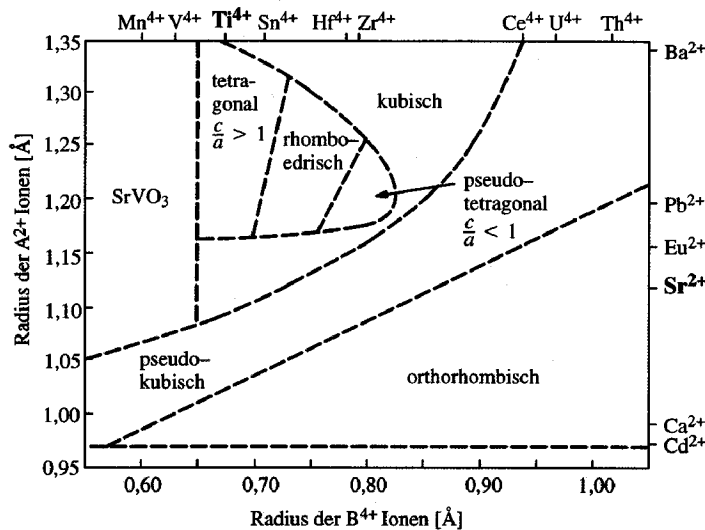


Abbildung 2.2: Formen der Verzerrung von Perowskiten $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$ und ihre Abhängigkeit von den Ionenradien R_A , R_B bei Raumtemperatur [31].

Meist entstehen ferroelektrische Phasen beim Abkühlen aus Strukturen mit höherer Symmetrie. Bei einer Erhöhung der Temperatur tritt dann wieder die zugehörige nichtpolare, paraelektrische Phase auf.

2.2. Para- und ferroelektrische Eigenschaften

Strontiumtitanat ist bei Temperaturen oberhalb 105 K kubisch mit einer Gitterkonstanten von $a=3,905 \text{ \AA}$ bei Raumtemperatur. Unterhalb dieser Temperatur findet ein Phasenübergang von kubisch nach tetragonal statt, und bei 65 K ein weiterer Übergang von tetragonal nach orthorhombisch. Diskontinuitäten der Dielektrizitätszahl ϵ_r werden bei den Phasenumwandlungstemperaturen nicht beobachtet. Die tetragonale Phase zeigt auch kein ferroelektrisches Verhalten, obwohl es von der Kristallstruktur her zu erwarten wäre.

Die dielektrische Suszeptibilität χ folgt oberhalb von 70 K einem Curie-Weiss-Gesetz

$$\chi = \frac{C}{T - T_0} \quad \text{mit} \quad \chi = \epsilon_r - 1, \quad (2.1)$$

hierbei bezeichnet ϵ_r die relative Dielektrizitätszahl, C die Curie-Konstante und T_0 die Curie-Temperatur. Die Zahlenwerte betragen für SrTiO_3 $C=7,83 \cdot 10^4 \text{ K}$ und $T_0=28 \text{ K}$ [32]. Die Dielektrizitätszahl zeigt bis in den GHz-Bereich hin keine Dispersion. Sie ist jedoch feldabhängig, was als intrinsische Materialeigenschaft auf Basis der Gitterdynamik erklärt werden kann [33][34].

Barium- und Bleititanat haben bei Raumtemperatur tetragonal verzerrte Einheitszellen und zeigen als Bulk-Keramik ferroelektrische Eigenschaften. Bei ca. 396 K geht BaTiO_3 in eine kubische Struktur über, hier folgt die Suszeptibilität dem Curie-Weiss-Gesetz (2.1) mit $C=1,5 \cdot 10^5 \text{ K}$ und $T_0=388 \text{ K}$ [32]. Bei Abkühlung unterhalb ca. 278 K

nimmt die Elementarzelle orthorhombische Form an, unterhalb 183 K ist sie rhomboedrisch. Ein Phasendiagramm, das die Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Temperatur zeigt, ist in Abbildung 2.3 wiedergegeben.

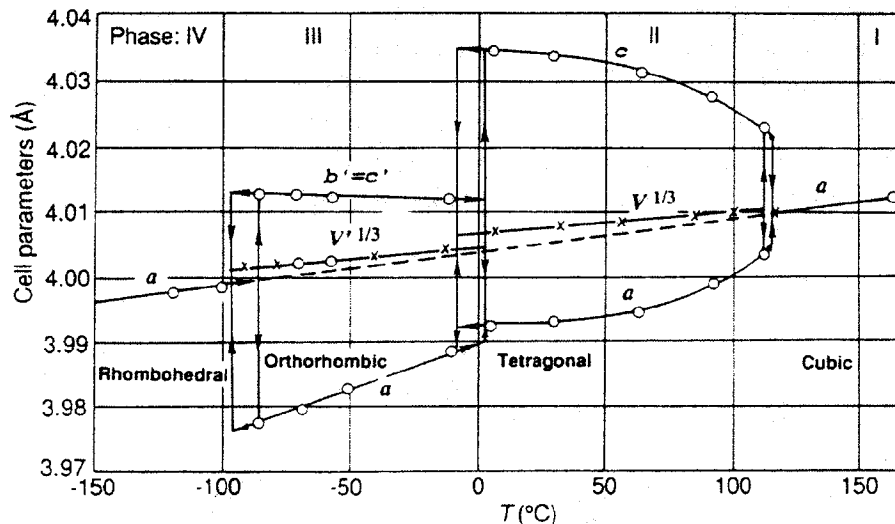


Abbildung 2.3: Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten von BaTiO₃-Bulk-Keramiken [35].

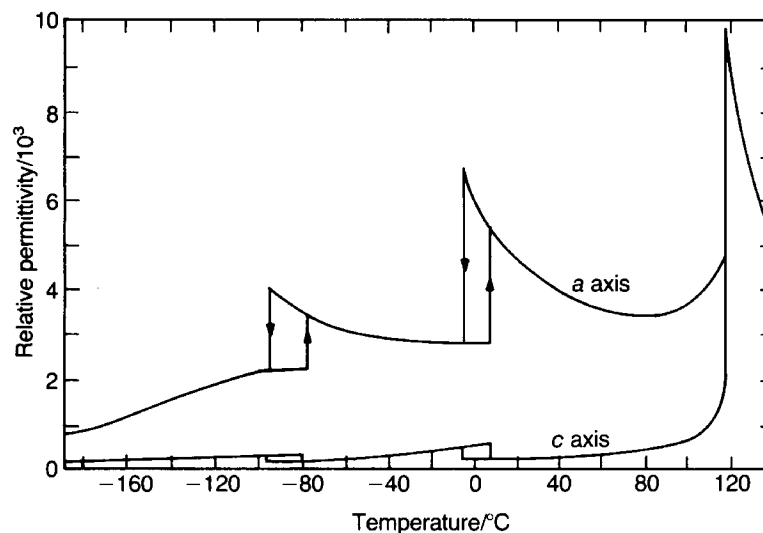


Abbildung 2.4: Relative Dielektrizitätszahl ϵ_r von BaTiO₃-Einkristallen als Funktion der Temperatur. Die Messungen erfolgten jeweils entlang der a- und c-Achsen des tetragonalen Kristalls [36].

Die Temperaturabhängigkeit der relativen Dielektrizitätskonstanten ϵ_r eines Bariumtitanat-Einkristalls, gemessen bei niedrigen Frequenzen, ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Während es in der kubischen Phase oberhalb 120 °C nur einen Wert für ϵ_r gibt, ist die Dielektrizitätskonstante in den ferroelektrischen Phasen richtungsabhängig. Die kleineren Werte in c-Richtung sind darauf zurückzuführen, daß die Ionen im Kristallgitter durch die ferroelektrische Verschiebung entlang der Polarisationsachse stärker festgehalten werden, wogegen sie in Richtung der beiden a-Achsen frei schwingen können.

In polykristallinen Keramiken hängt die gemittelte richtungsunabhängige Dielektrizitätszahl von der mittleren Korngröße des Materials ab. Bei einem mittleren Korndurchmesser von $d_k \approx 10 \mu\text{m}$ beträgt $\epsilon_r \approx 2000$, wogegen bei feinkörnigen Keramiken mit $d_k \approx 0,7 \mu\text{m}$ Werte von bis zu $\epsilon_r \approx 4000$ erreicht werden können. Für $d_k < 0,7 \mu\text{m}$ sinkt die Permittivität jedoch wieder kontinuierlich mit der Korngröße ab [38].

Die durch Hysteresemessungen ermittelte Polarisierung und Koerzitivfeldstärke hängen ebenfalls sehr stark von der Art der Probe ab. Die Koerzitivfeldstärke steigt außerdem mit der Meßfrequenz an. Spontane Polarisierung P_s und Koerzitivfeldstärke E_c , gemessen bei 60 Hz an einem Einkristall, sind in Abbildung 2.5 in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Bei polykristallinen Keramiken sind die Werte für E_c etwas höher, da sie über viele einzelne Körner gemittelt sind. Die unterschiedliche Orientierung der einzelnen Körner führt zu einer Scherung der Hysteresekurve. Aus diesem Grund hat die Hysteresekurve eines Einkristalls eine rechteckige Form mit relativ scharfen Knicken, wogegen sie bei einer Keramik eher abgerundet ist.

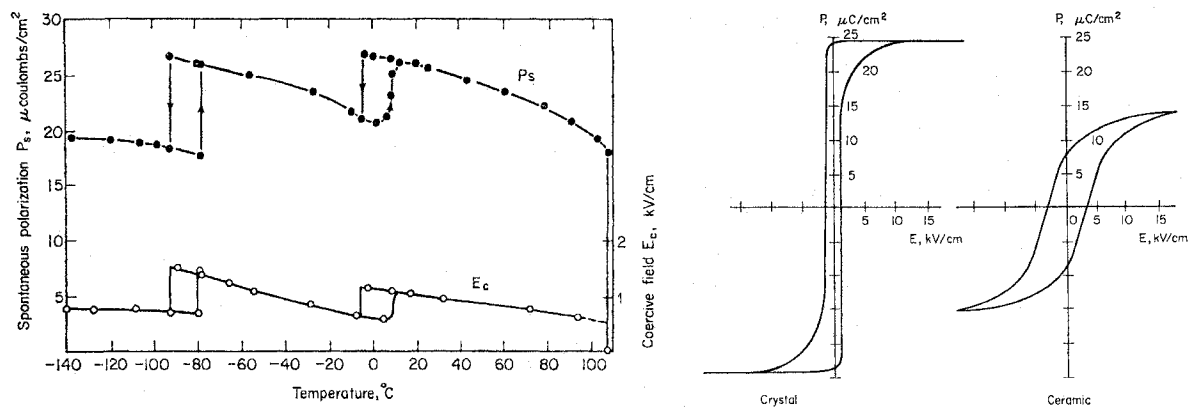


Abbildung 2.5: Links: Spontane Polarisierung P_s und Koerzitivfeldstärke E_c in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Messungen erfolgten an einem BaTiO_3 -Einkristall in Richtung der c -Achse. Rechts: Zugehöriger Verlauf der Hysteresekurve bei Raumtemperatur, verglichen mit einer polykristallinen Keramik [36].

Das Phasendiagramm für Bleititanat-Keramiken ist in Abbildung 2.6 wiedergegeben. PbTiO_3 ist unterhalb von 768 K tetragonal, darüber kubisch. Damit hat Bleititanat in der Gruppe der Perowskite die höchste Phasenumwandlungstemperatur [39]. Die tetragonale Verzerrung der ferroelektrischen Phase ist hier deutlich größer als bei BaTiO_3 . Bei Raumtemperatur ist $c/a \approx 1,063$, der Wert für Bariumtitanat liegt in etwa bei $c/a \approx 1,010$. Der Verlauf der Dielektrizitätskonstanten für niedrige Frequenzen ist ebenfalls in Abbildung 2.6 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Im Bereich der Phasenumwandlungstemperatur ist ein scharfer Peak mit einer Amplitude von beinahe 10.000 zu erkennen. Bei Raumtemperatur beträgt $\epsilon_r \approx 40$ [32]. Die spontane Polarisierung von PbTiO_3 bei Raumtemperatur wird in [35] und [36] mit $81 \mu\text{C}/\text{cm}^3$ bei einer Koerzitivfeldstärke von $E_c \approx 10 \text{ kV}/\text{cm}$ angegeben.

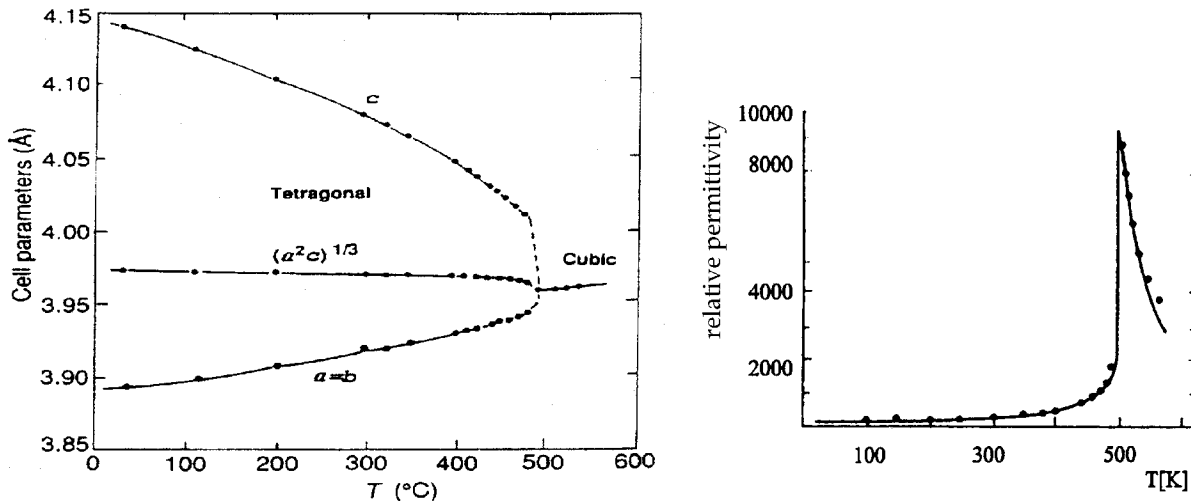


Abbildung 2.6: Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten (links, nach [35]) und der relativen Dielektrizitätszahl ϵ_r (rechts, nach [40]) einer PbTiO_3 -Keramik.

Die hohe Phasenübergangstemperatur $T_c = 768 \text{ K}$ des Bleititanates läßt sich durch isovalente Substitution der Pb^{2+} -Ionen, z.B. durch Ba^{2+} , Ca^{2+} oder Sr^{2+} , reduzieren. In Abbildung 2.7 ist der Verlauf der Phasenübergangstemperaturen der Mischkristallsysteme $(\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x})\text{TiO}_3$, $(\text{Pb}_x\text{Ca}_{1-x})\text{TiO}_3$ und $(\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ in Abhängigkeit des Bleititanat-Anteiles x dargestellt. Mit steigendem Bariumanteil fällt T_c gleichmäßig von 768 K auf 396 K für reines Bariumtitanat ab. Umgekehrt verhalten sich der tetragonal-orthorhombische und der orthorhombisch-rhomboedrische Phasenübergang des BaTiO_3 . Hier sinkt die Phasenübergangstemperatur mit wachsendem Bleigehalt ab, so daß insgesamt der Temperaturbereich, in dem eine tetragonale Verzerrung vorherrscht, bei größerem PbTiO_3 -Anteil ausgedehnt wird. Ähnliche Verläufe der Phasenübergangstemperatur ergeben sich bei Substitution durch Ca^{2+} bzw. Sr^{2+} .

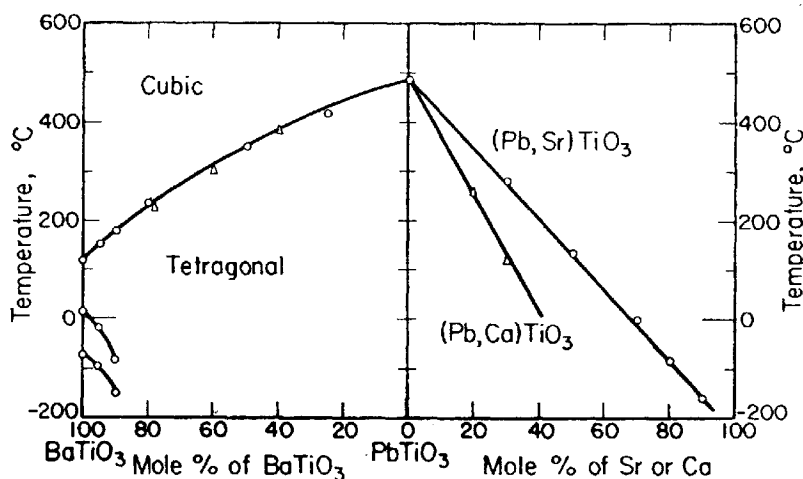


Abbildung 2.7: Einfluß der isovalenten Substitution von Pb^{2+} durch Ba^{2+} , Ca^{2+} und Sr^{2+} . Die Phasenumwandlungstemperatur T_c fällt gleichmäßig mit sinkendem PbTiO_3 -Anteil ab [39].

Die tetragonale Verzerrung der Elementarzelle nimmt mit fallendem Bleianteil ab. Für $(\text{Pb}_{0.2}\text{Ba}_{0.8})\text{TiO}_3$ beträgt die spontane Polarisierung $P_s = 39 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, die Koerzitivfeldstärke liegt bei $E_c = 11 \text{ kV}/\text{cm}$ [36]. Bedingt durch die zunehmende tetragonale Verzerrung sinkt mit wachsendem Bleianteil die relative Dielektrizitätszahl. Der Verlauf der Suszeptibilität χ für verschiedene Zusammensetzungen x des Mischkristallsystems $(\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x})\text{TiO}_3$ ist in Abbildung 2.8 wiedergegeben.

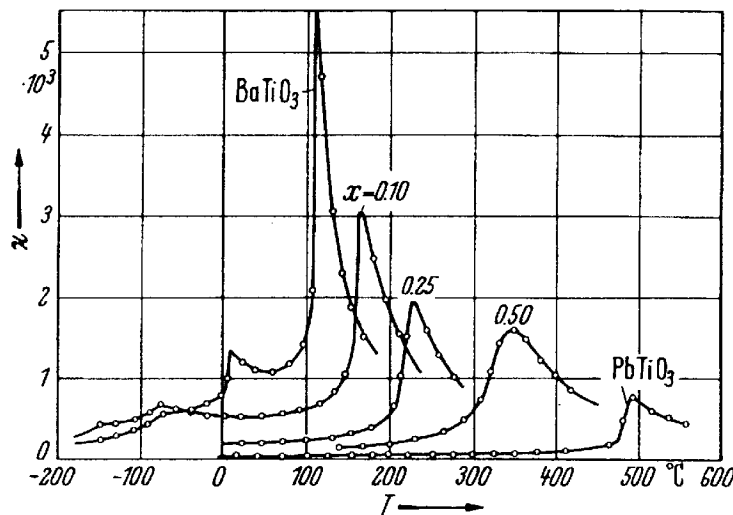


Abbildung 2.8: Dielektrische Suszeptibilität χ von $(\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x})\text{TiO}_3$ -Keramiken in Abhängigkeit von der Temperatur sowie der Zusammensetzung x [32].

2.3. Dünne Schichten

In Kapitel 2.2 wurden die wesentlichen Eigenschaften der für diese Arbeit relevanten Perowskite zusammengefaßt. Die dort zitierten Diagramme und Zahlenwerte beziehen sich auf polykristalline Bulk-Keramiken bzw. Einkristalle. Dünne Schichten, mit Dicken $d < 1 \mu\text{m}$, zeigen in vielen Punkten ein abweichendes Verhalten. Hier kommen durch Eigenschaften des Substrates, wie z.B. thermischer Ausdehnungskoeffizient, und der Elektroden zusätzliche Parameter hinzu, welche die elektrischen Eigenschaften der Keramik nachhaltig beeinflussen.

Bei Bariumtitanat hat die Korngröße einen großen Einfluß auf die Dielektrizitätszahl ϵ_r . In Abbildung 2.9 ist diese Abhängigkeit für Bulk-Keramiken [38] und Dünnschichten [37] aufgetragen. Mit abnehmender Korngröße steigt ϵ_r zunächst an, erreicht dann für 700 nm ein Maximum und fällt anschließend wieder steil ab. Hier überlagern sich zwei Effekte: Der Anstieg der Dielektrizitätszahl wird mit mechanischen Spannungen begründet [42], der Abfall unterhalb von 700 nm kann durch Grenzschichteffekte an den Korngrenzen erklärt werden [43].

Mit dem Abfall der Dielektrizitätskonstanten verbunden ist eine Abnahme der tetragonalen Verzerrung c/a und der remanenten Polarisierung P_r . Dies hat zur Folge, daß BaTiO_3 -Dünnschichten keine meßbare ferroelektrische Hysterese mehr zeigen. Dieses

Verhalten wird als „superparaelektrisch“ bezeichnet. Die $P(E)$ -Kurve ist jedoch immer noch S-förmig verzerrt, so daß ϵ_r feldabhängig ist. Dieser Effekt („tunability“) wird in Mikrowellenschaltungen ausgenutzt, um Filter oder Schwingkreise spannungsgesteuert abzugleichen. Er tritt auch bei paraelektrischen Werkstoffen, wie z.B. SrTiO_3 , auf und stellt eine intrinsische Materialeigenschaft dar [33].

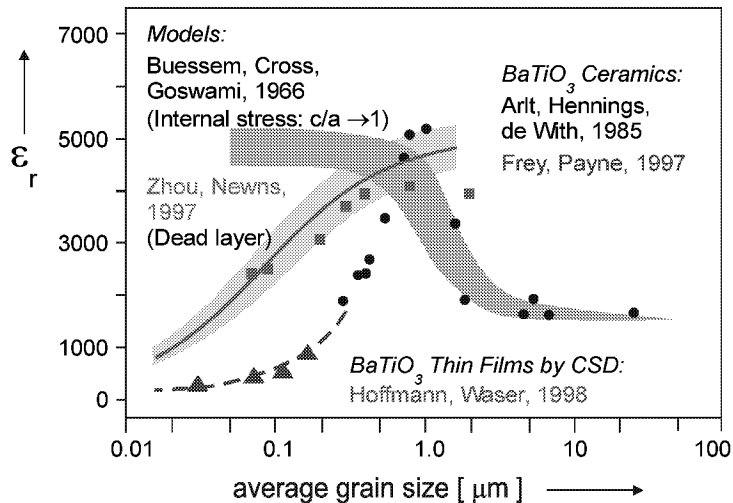


Abbildung 2.9: Korngrößenabhängigkeit der Dielektrizitätszahl ϵ_r von BaTiO_3 -Bulkkeramiken und von polykristallinen BaTiO_3 -Dünnschichten bei Raumtemperatur. Nach [41].

Auf platinbeschichteten Siliziumwafern abgeschiedene Perowskite stehen aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten meist unter Zugspannung. Der daraus resultierende elektrostriktive Effekt führt zu einer weiteren Reduzierung der Dielektrizitätskonstanten. In der Praxis ergeben sich bei Raumtemperatur für BaTiO_3 -Dünnschichten Werte von $\epsilon_r \approx 250 - 1000$ [37] und für SrTiO_3 $\epsilon_r \approx 150 - 300$ [44]. Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätszahl, so fällt auf, daß im Bereich der Phasenübergangstemperatur kein scharfer Peak, sondern nur noch ein relativ breites Maximum vorhanden ist. Die Curietemperaturen T_0 der Dünnschichten liegen deutlich unter denen der Bulk-Keramiken [37].

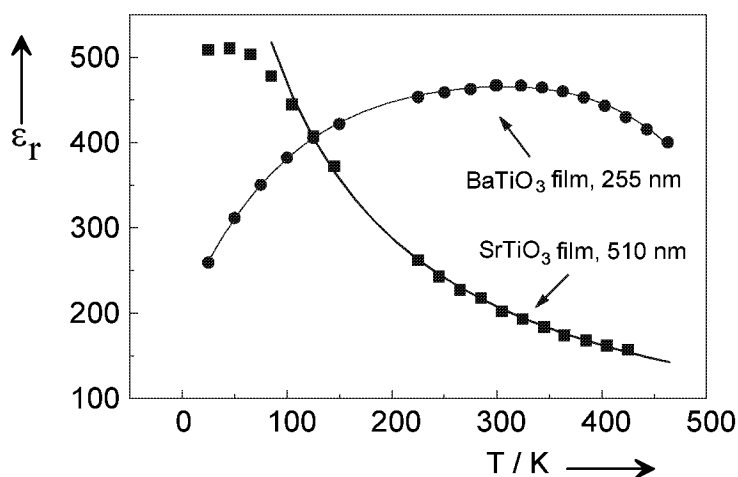


Abbildung 2.10: Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätszahl von BaTiO_3 - und SrTiO_3 -Dünnschichten [45].

Bleititanat zeigt auch als Dünnschicht noch ferroelektrische Eigenschaften. Die remanente Polarisation P_r ist hier jedoch deutlich niedriger als bei den Bulk-Keramiken. Vellaikal und Kingon berichten von $P_r \approx 14 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ bei einer Koerzitivfeldstärke $E_c \approx 150 \text{ kV}/\text{cm}$, gemessen an polykristallinen Proben, die bei 600°C mittels MOCVD auf $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Substraten abgeschieden wurden. Für ihre (001)-orientierte Proben betragen $E_c \approx 110 \text{ kV}/\text{cm}$ und $P_r \approx 12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [46]. Dormans et al. [47] haben MOCVD-Schichten bei 400°C auf $\text{Pt}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ abgeschieden und anschließend bei 700°C 30 min in Luft nachgeglüht. So konnten sie Werte für die remanente Polarisation von $P_r \approx 55 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ bei $E_c \approx 100 \text{ kV}/\text{cm}$ an einer 500 nm dicken Probe nachweisen.

Elektrische Daten zu reinen PbTiO_3 -Dünnschichten sind in der Literatur relativ selten zu finden, da aufgrund der hohen Leckströme dieser Proben meist nur dotierte Materialien untersucht werden. Eine Akzeptor-Dotierung, wie z.B. $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{O}_{3-\delta}$ [48], kompensiert Sauerstoffleerstellen, eine Donator-Dotierung, z.B. $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-y}\text{Nb}_y)\text{O}_{3-\delta}$ [49], hingegen fehlende (abgedampfte) Bleiionen [35].

3. MOCVD-Abscheidung von Oxid-Keramiken

Zur Herstellung elektrokeramischer Dünnschichten werden neben naßchemischen CSD-Prozessen (chemical solution deposition) hauptsächlich PVD- und CVD-Verfahren eingesetzt. PVD steht für „physical vapor deposition“, CVD für „chemical vapor deposition“. Die Keramik wächst hier aufgrund physikalischer (PVD) oder chemischer (CVD) Prozesse aus einer Gasphase heraus. Mit diesen Methoden ist es möglich, über die üblichen Wafergrößen von 100 bis 200 mm Durchmesser homogene Schichten in der geforderten Dicke von 20 bis 200 nm abzuscheiden. Eine gute Einführung in die verschiedenen Verfahren wird in [10] gegeben, ihre wesentlichen Merkmale sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt.

	Chemical Solution Depo- sition (CSD)	Physical Vapor Deposition (PVD)			Chemical Vapor Deposition (CVD)
		Aufdampfen, MBE	Laserablation (PLD)	RF-Sputtern	
Bereitstellung der abzuscheidenden Stoffe	aufgeschleuderte oder aufge- sprühte Lösung	thermische Verdampfung	thermische Verdampfung	Impulsüber- tragung	Diffusion und chemische Reaktionen
Wachstumsrate	hoch	hoch	mittel	niedrig	mittel
Abgeschiedene Teilchen	gelöste Moleküle	Atome und Ionen	Atome, Ionen und Cluster	Atome und Ionen	Ionen
Kantenbedeckung	schlecht	nur Sichtlinie	schlecht	nur Sichtlinie	gut
Energie der auf- treffenden Teilchen	niedrig	niedrig 0,1 – 0,5 eV	niedrig bis hoch	mittel bis hoch, 2 – 50 eV	bei Plasmaunter- stützung hoch

Tabelle 3.1: Verfahren zur Abscheidung elektrokeramischer Dünnschichten auf Wafern

Bei den CSD-Verfahren wird eine Lösung metallorganischer Verbindungen bei Raumtemperatur auf den Wafer aufgeschleudert (spin-coating) oder aufgesprüht. Nach dem Trocknen entsteht ein gel-artiger Film. Anschließend wird die Keramik bei 500 – 700 °C gebrannt, dadurch bildet sich die Perowskitphase. Dieser Vorgang kann mehrmals wiederholt werden, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist [50]. Da dieser Ablauf sehr zeitaufwendig ist, wird CSD primär zur Herstellung von Prototypen oder Einzelstücken im Labormaßstab eingesetzt. Zur Produktion hochintegrierter Bauelemente ist das Verfahren weniger gut geeignet, denn da mit Flüssigkeiten gearbeitet wird, die auf die Waferoberfläche aufgetragen werden, ist eine konforme Abscheidung auf dreidimensionalen Strukturen nur sehr begrenzt möglich. Außerdem ist die thermische Belastung des Wafers durch den relativ langen Brennvorgang sehr groß.

Thermisches Aufdampfen im Hochvakuum (molecular beam epitaxy, MBE), Laserablation (pulsed laser deposition, PLD) und Kathodenzerstäubung (Sputtern) zählen zu den PVD-Verfahren [51]. Das aufzubringende Material wird thermisch oder durch Beschuß eines Targets mit Ionen verdampft und schlägt sich dann auf dem Wafer

nieder. Die Keramik wächst hier in situ, es ist kein anschließender Brennvorgang mehr erforderlich. Wachstumsrate und Stöchiometrie der abgeschiedenen Schichten können bei den PVD-Prozessen sehr gut kontrolliert werden. Da die Metallionen auf ihrem Weg vom Target zum Substrat einer ballistischen Flugbahn folgen, können dreidimensionale Strukturen nur dann konform bedeckt werden, wenn die komplette Struktur in Sichtlinie des Targets liegt. Aus diesem Grund sind PVD-Verfahren zur Abscheidung elektrokeramischer Dünnschichten für höherintegrierte Bauelemente nur bedingt geeignet, sie werden jedoch häufig zur Herstellung planarer Strukturen eingesetzt.

Das größte Potential im Hinblick auf industrielle Nutzung bieten zur Zeit die CVD-Verfahren. Sie beruhen auf chemischen Reaktionen, die auf einer heißen Oberfläche stattfinden. Da die Ausgangsstoffe durch Diffusion an ihren Reaktionsort gelangen, können beliebig geformte dreidimensionale Objekte beschichtet werden. Durch ausreichend hohe Wachstumsraten bei relativ niedrigen Temperaturen läßt sich die thermische Belastung der Substrate gering halten.

Zur Herstellung elektrokeramischer Dünnschichten werden metallorganische Verbindungen als Ausgangsstoffe (Precursoren) eingesetzt, daher spricht man hier von MOCVD (metal-organic chemical vapor deposition) oder OMCVD (organo-metallic chemical vapor deposition). Im Folgenden wird das Grundprinzip eines MOCVD-Prozesses beschrieben und eine kurze Einführung in die Precursorchemie gegeben. Im Anschluß daran sind die relevanten Grundlagen, welche zum Verständnis dieser Technologie erforderlich sind, zusammengefaßt. Der Schwerpunkt liegt hier auf dem Gebiet der Precursorzufuhr und -verdampfung. Eine ausführliche Einführung in die Grundlagen der CVD-Verfahren wird in den Lehrbüchern von Hitchman/Jensen [25], Morosanu [26] und Pierson [27] gegeben.

3.1. Einfaches Wachstumsmodell

Der Wachstumsprozeß beim MOCVD-Verfahren kann in erster Näherung in drei Teilaspekte zerlegt werden: Thermodynamik, Hydrodynamik und Reaktionskinetik. Auf diese Bereiche wird in den folgenden Abschnitten noch genauer eingegangen. Der tatsächliche Reaktionsablauf von der Zuführung der Precursoren bis hin zum Kristallwachstum auf der Substratoberfläche ist jedoch wesentlich komplexer. Da die einzelnen Teilreaktionen in der Gasphase im Detail noch nicht verstanden sind, ist eine vollständige analytische Beschreibung oder eine durchgehende numerische Simulation der MOCVD-Abscheidung von Oxid-Keramiken derzeit nicht möglich.

In Abbildung 3.1 ist das Grundprinzip der MOCVD-Abscheidung schematisch dargestellt. Über ein Trägergas werden die Ausgangsstoffe in den Reaktor geleitet, wobei bereits verschiedene homogene Reaktionen in der Gasphase stattfinden können. Auf Grund von Konzentrationsgradienten kommt es zur Diffusion der Precursoren an die Substratoberfläche, an der ein Teil der Precursormoleküle adsorbiert. Diese adsorbierten

Moleküle zersetzen sich auf der heißen Oberfläche. Hierbei entstehende Nebenprodukte, desorbieren und werden vom Trägergasstrom entfernt. Ein Teil der abgeschiedenen Atome kann sich an Nukleationskeimen anlagern und wird in die Schicht eingebaut, der Rest desorbiert und diffundiert von der Substratoberfläche weg. Da die einzelnen Reaktionsschritte sich gegenseitig beeinflussen, ist der Abscheidungsprozess sehr komplex.

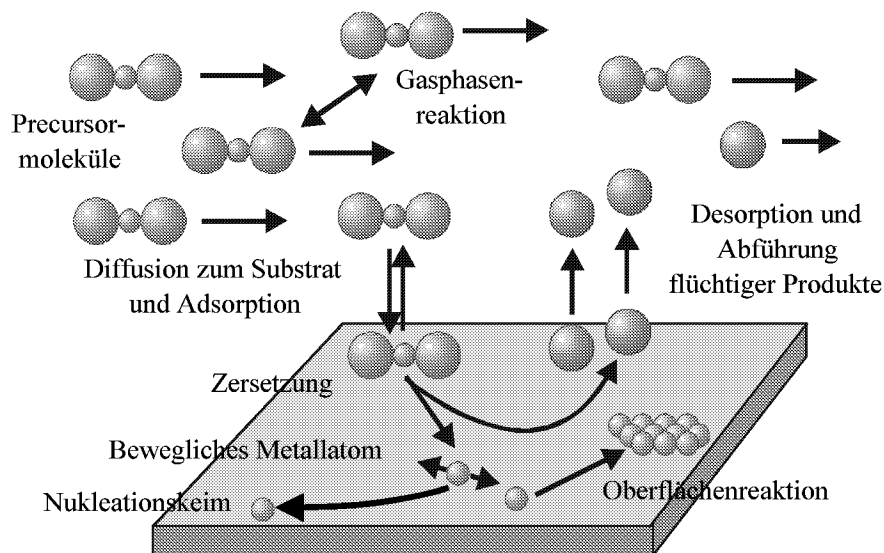


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des MOCVD-Abscheidungsprozesses

3.2. Überblick über die Precursoren

Die Übertragung der in der Halbleitertechnik gebräuchlichen CVD-Technologie auf Oxid-Keramiken erfordert die Auswahl geeigneter Precursoren mit ausreichend hohen Dampfdrücken und niedrigen Zersetzungstemperaturen. Während zur Halbleiterherstellung fast ausschließlich Gase als Ausgangsstoffe verwendet werden, liegen die zur Abscheidung von Keramiken verwendeten Precursoren meist in fester oder gelöster Form vor. Sie müssen erst durch Verdampfen bzw. Sublimation in die Gasphase überführt werden. Ein ausreichend großer Temperaturbereich zwischen Siedepunkt und Beginn der Zersetzung ist daher Voraussetzung. Tabelle 3.2 liefert eine kurze Übersicht über gängige Precursoren sowie ihre Dampfdrücke und Siedepunkte.

Die gebräuchlichsten metallorganischen Verbindungen zur Herstellung elektrokeramischer Dünnschichten sind Metall-Alkyle, Metall-Alkoxide und Metall- β -Diketonate. Metall-Alkyle haben die allgemeine Form $M^{n+}R_n$, wobei R eine Kohlenwasserstoffkette der Form C_mH_{2m+1} beschreibt. Ein Beispiel für einen Metall-Alkyl-Precursor ist Tetraethylblei (tetra ethyl lead, TEL) mit der chemischen Formel $Pb(C_2H_5)_4$. Metall-Alkyle sind relativ flüchtig, erreichen daher schon bei niedrigen Temperaturen hohe Dampfdrücke. Sie liegen bei Raumtemperatur meist in flüssiger Form vor. Nachteile dieser Verbindun-

gen sind ihre relativ hohe Giftigkeit und ihre geringe Beständigkeit gegen Wasser und Sauerstoff.

Compound	Phase	Melting Point	Vapor Pressure
Ba(TMHD) ₂	solid	194-197°C	0.05 torr at 200°C
Bi(TMHD) ₃	solid	114-116°C	0.05 torr at 150°C
(C ₆ H ₅) ₃ Bi	solid	77-78°C	0.20 torr at 100°C
(CH ₃) ₃ Bi	liquid	-107.7°C	9.50 torr at 0°C
La(TMHD) ₃	solid	227-231°C	0.20 torr at 210°C
(C ₅ H ₅) ₂ Mg	solid	176°C	0.10 torr at 160°C
Mg(TMHD) ₂	solid	135-150°C	0.05 torr at 150°C
(C ₅ H ₅) ₄ Pb	liquid	-136°C	2.00 torr at 50°C
Pb(TMHD) ₂	solid	126-128°C	0.05 torr at 180°C
(C ₆ H ₅) ₄ Pb	solid	229-230°C	0.05 torr at 230°C
Nb(OC ₂ H ₅) ₅	liquid	6°C	0.10 torr at 142°C
Ru(TMHD) ₃	solid	120-125°C	0.50 torr at 120°C
(C ₅ H ₅) ₂ Ru	solid	194-198°C	0.10 torr at 190°C
Sr(TMHD) ₂	solid	125°C	0.30 torr at 230°C
Ta(OC ₂ H ₅) ₅	liquid	21°C	0.10 torr at 140°C
Sn[OC(CH ₃) ₃] ₄	liquid	45°C	0.30 torr at 65°C
(C ₄ H ₉) ₄ Sn	liquid	-112°C	10.0 torr at 145°C
Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	liquid	19°C	5.00 torr at 92°C
Ti[OC(CH ₃) ₃] ₄	liquid		0.20 torr at 70°C
Ti[OC(CH ₃) ₃] ₂ (TMHD) ₂	solid	220°C	1.00 torr at 240°C
Zr[OC(CH ₃) ₃] ₄	liquid		1.00 torr at 65°C
Zr(TMHD) ₄	solid	308°C	0.10 torr at 180°C

Tabelle 3.2: Gebräuchliche MOCVD-Precursoren zur Herstellung ferroelektrischer Dünnschichten [20]

Metall-Alkoxide haben die Form $M^{n+}(OR)_n$, die Kohlenwasserstoffketten sind also über ein zusätzliches Sauerstoffatom angekoppelt. Bekannte Beispiele für Metall-Alkoxide sind Titan-Isopropoxid (titanium iso-propoxide, $Ti(O^iPr)_4$ oder TIP) mit der chemischen Formel $Ti(O^iC_3H_7)_4$ oder Blei-Tertiärbutoxid (lead *tert*-butoxide, $Pb(O^tBu)_2$) mit der Formel $Pb(O^tC_4H_9)_2$. Verglichen mit den entsprechenden Alkyl-Verbindungen sind Metall-Alkoxide stabiler, weniger flüchtig und weniger toxisch. Bei Raumtemperatur sind sie fest oder flüssig.

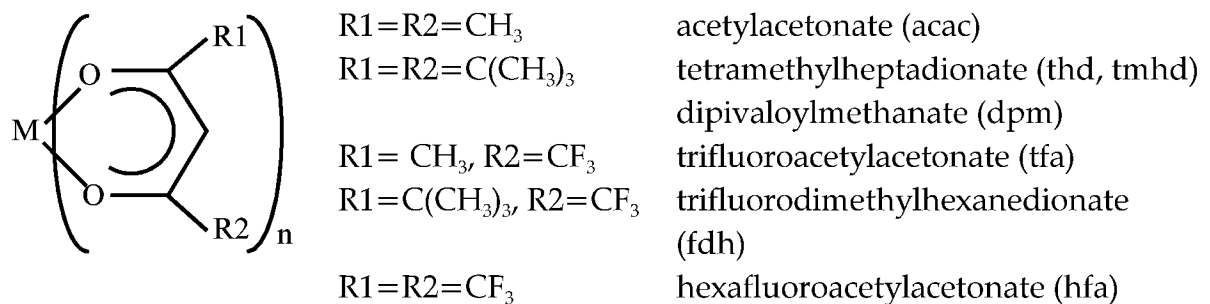


Abbildung 3.2: Beispiele für β -Diketonate (nach [20], [53])

Die Grundstruktur der β -Diketonate ist in Abbildung 3.2 wiedergegeben. Die beiden Liganden R1, R2 können durch verschiedene Alkyle oder Fluoralkyle gebildet werden und haben großen Einfluß auf Stabilität und Flüchtigkeit des Precursors. Durch geeignete Auswahl der Liganden können die Eigenschaften der β -Diketonate in weiten Bereichen eingestellt werden. So steigt zum Beispiel die Flüchtigkeit des Precursors mit der räumlichen Ausdehnung der beiden Alkyle und mit deren Fluorgehalt. Betrachtet

man die erforderliche Temperatur, um einen Dampfdruck von 1 torr (1,3 mbar) einzustellen, so ergibt sich für verschiedene Bleiprecursoren:

$\text{Pb}(\text{acac})_2$ 95 °C > $\text{Pb}(\text{tfa})_2$ 72 °C > $\text{Pb}(\text{hfa})_2$ 67 °C (steigender Fluorgehalt), sowie

$\text{Pb}(\text{acac})_2$ 95 °C > $\text{Pb}(\text{thd})_2$ 60 °C (größere räumliche Ausdehnung) [53].

Eine Erhöhung der Ligandengröße führt zur Erhöhung der Flüchtigkeit, weil das innenliegende Metallion von molekularen Wechselwirkungen abgeschirmt wird. Im Falle der Fluorsubstitution wird die abschirmende Wirkung durch den im Vergleich zu Wasserstoff wesentlich höheren Atomradius der Fluoratome erhöht.

Durch die bessere Abschirmung des innenliegenden Metallions wird gleichzeitig die Stabilität des Precursors, also die Widerstandsfähigkeit gegen Oligomerbildung sowie gegen Zersetzung durch Wasser oder Sauerstoff, erhöht. Erdalkalimetalle (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}) mit ihren relativ kleinen Ladungs- zu Radius-Verhältnissen lassen sich eigentlich nur mit Hilfe von β -Diketonat-Precursoren in MOCVD-Prozessen nutzen [20]. Die Flüchtigkeit dieser Verbindungen läßt sich durch den Einsatz von Komplexbildnern (z.B. tetraglyme [54], thdeta [55]), die ebenfalls zur Abschirmung des Metallions beitragen, noch weiter erhöhen. Hierauf soll hier jedoch nicht weiter eingegangen werden, Gordon, Barry et al. geben in ihrer Veröffentlichung [55] einen ausführlichen Überblick über Kombinationen von Liganden und Addukten, welche die Synthese von bei Raumtemperatur flüssigen Erdalkali-Precursoren ermöglichen.

Neben den drei beschriebenen Precursorklassen sind auch Kombinationen möglich. Der in dieser Arbeit verwendete Titan-Precursor hat die Form $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{thd})_2$, er stellt also eine Kombination aus Alkoxid und β -Diketonat dar. Durch den Einsatz dieser Verbindung anstelle eines reinen Titan-Alkoxides (z.B. $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$) werden Ligandenaustauschprozesse mit anderen β -Diketonaten, wie z.B. $\text{Ba}(\text{thd})_2$, vermieden. In der angesetzten Gebrauchslösung würden sich sonst nichtflüchtige Barium-Alkoxide bilden, die als Niederschlag das Verdampfersystem verstopfen könnten [20].

Zur Herstellung der in Kapitel 6 diskutierten Proben wurden neben dem oben erwähnten $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{thd})_2$ [56][57] noch $\text{Ba}(\text{thd})_2$ [58][59], $\text{Sr}(\text{thd})_2$ und $\text{Pb}(\text{thd})_2$ [56][59] verwendet. Die Chemikalien wurden als 0,1 bzw. 0,2-molare Stammlösung von der Firma Inorgtech Ltd. bezogen [60]. Als Lösungsmittel wurde Diglyme (Diethylenglycol-Dimethylether oder bis(2-methoxyethyl)-ether, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$) eingesetzt. Durch seinen niedrigen Dampfdruck von 2,3 mbar bei 20 °C [61] ist es mit dem verwendeten Aerosolverfahren kompatibel. Auf dieses Verfahren wird in Kapitel 5.2 noch näher eingegangen. Da der reine Barium-Precursor unter Bildung von Oligomeren ausgefallen ist [121], wurde er mit einem Diethylen-Triamin-Addukt (di-tri) versehen.

3.3. Grundlagen der MOCVD-Prozesse

3.3.1. Nukleation und Kristallwachstum

Alle bei der Schichtherstellung ablaufenden Nukleations- und Diffusionsprozesse hängen von der Substrattemperatur, vom Druck im Reaktor und von der Zusammensetzung der Gasphase ab. Kristallwachstum und Mikrostruktur der Schicht werden bestimmt durch die Diffusion der Ionen zum Substrat und später auf der Oberfläche der wachsenden Schicht. Bei niedrigen Temperaturen und hohen Wachstumsraten entstehen vorwiegend amorphe Schichten. Die Precursorzufuhr erfolgt deutlich schneller als die Diffusion an der Oberfläche, so daß die einzelnen Metallionen keine Zeit haben, zu einem regulären Platz im Kristallgitter zu gelangen.

Im Gegensatz dazu entstehen bei hohen Temperaturen und niedrigen Wachstumsraten eher epitaktische Schichten. Hier ist die Oberflächendiffusion deutlich schneller als die Precursorzufuhr, so daß den Metallionen genügend Zeit bleibt, zu einer Wachstumskante zu diffundieren, sich dort anzulagern und die Gitterstruktur des Substrates fortzusetzen. Im Übergangsbereich zwischen Epitaxie und amorphen Wachstum bilden sich polykristalline oder kolumnare Strukturen. Die Nukleation erfolgt an vielen Stellen auf der Oberfläche, von denen aus einzelne Körner wachsen.

Für das Kristallwachstum existieren drei allgemeine Modelle: das Volmer-Weber-Wachstum, das Stranski-Krastanov-Wachstum und das Frank-van der Merwe-Wachstum. Die Unterschiede sind in Abbildung 3.3 verdeutlicht.

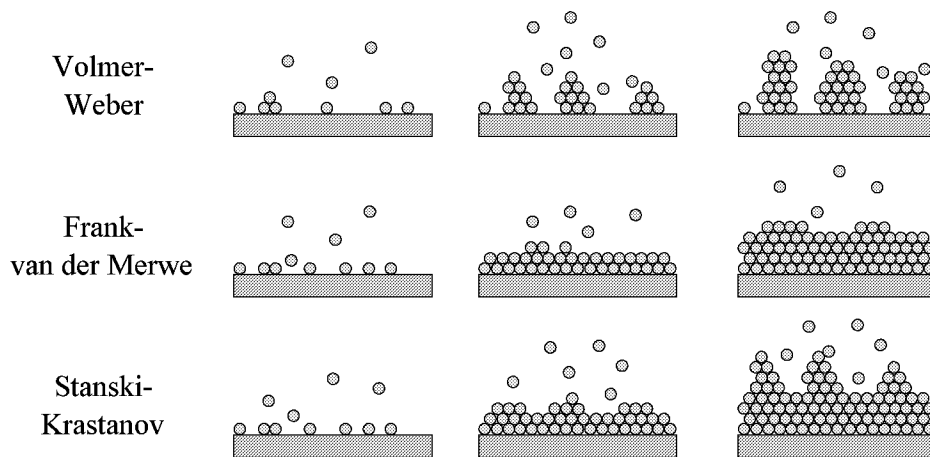


Abbildung 3.3: Modelle zur Beschreibung des Kristallwachstums

Das Volmer-Weber-Modell beschreibt ein dreidimensionales Inselwachstum. Direkt auf der Substratoberfläche bilden sich kleine Cluster, die zu Inseln oder Säulen heranwachsen. Diese Säulen bilden schließlich eine geschlossene Schicht. Volmer-Weber-Wachstum tritt auf, wenn die Bindungskräfte zwischen den Atomen größer sind als zwischen Atom und Substrat. Im Gegensatz dazu beschreibt das Frank-van der Merwe-

Modell ein zweidimensionales Lagenwachstum. Einzelne Inseln vergrößern sich so lange, bis sich eine geschlossene Monolage gebildet hat. Erst dann fängt die nächste Monolage an zu wachsen. Hier sind die Bindungskräfte zwischen Atom und Substrat größer als zwischen den einzelnen Atomen. Frank-van der Merwe-Wachstum ist nur bei hochreinen Oberflächen möglich, so z.B. bei der Homoepitaxie von Silizium auf Silizium. Verunreinigungen auf der Oberfläche wirken als Nukleationskeime und führen zu kolumnarem Volmer-Weber-Wachstum.

Eine Kombination der beiden Wachstumsmodi stellt das Stranski-Krastanov-Modell dar. Nach einer oder mehrerer Monolagen beginnt hier ein Inselwachstum einzusetzen.

3.3.2. Thermodynamik des Wachstums

Obwohl CVD eigentlich ein Nichtgleichgewichtsprozeß ist, der von Reaktionskinetik und Massentransport kontrolliert wird, kann eine Analyse des möglichen Gleichgewichtszustandes dazu beitragen, seinen Ablauf besser zu verstehen. Das Bestreben des Prozesses, einen thermodynamischen Gleichgewichtszustand zu erreichen, ist die treibende Kraft des Kristallwachstums [26].

Bevor der Einsatz einer chemischen Reaktion zur Schichtherstellung in Erwägung gezogen werden kann, muß sichergestellt werden, daß diese Reaktion thermodynamisch begünstigt ist. Im Grenzfall einer infinitesimal kleinen Wachstumsrate ist die Gasphase nahe des Substrates thermodynamisch im Gleichgewicht mit der festen Phase des wachsenden Kristalls. Für einen isobar-isothermen Prozeß P stellt sich im Gleichgewichtsfall immer der Zustand ein, bei dem die freie Enthalpie G_p aller Reaktionspartner (Gibbs free energy) ein Minimum annimmt, ihre Änderung ΔG_p also maximal negativ ist. Die freie Enthalpie G setzt sich aus der Enthalpie H und der Entropie S zusammen, wobei H mit der inneren Energie U sowie Druck und Volumen korreliert:

$$\Delta G_p = \Delta H_p - T\Delta S_p \quad \text{mit} \quad \Delta H_p = \Delta U_p + p\Delta V. \quad (3.1)$$

Es gilt
$$\Delta G_p = \Delta G_{f, \text{Produkte}} - \Delta G_{f, \text{Edukte}} \quad (3.2)$$

sowie
$$\frac{\partial G_f}{\partial \xi} = \Delta G_f^0 + RT \cdot \ln\left(\prod a_i^{z_i}\right) \quad \text{mit} \quad \Delta G_f^0 = \sum z_i \Delta G_{f,i}^0. \quad (3.3)$$

Dabei sind z_i der Stöchiometrikoeffizient und $\Delta G_{f,i}^0$ die freie Standard-Bildungsenthalpie der Spezies i . ξ ist die Reaktionslaufzahl, R die molare Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Die Aktivität a_i der Spezies i entspricht bei Gasen dem Partialdruck p_i , für Festkörper wird sie gleich 1 gesetzt. Da im Gleichgewicht die Änderung der freien Enthalpie ΔG_p per definitionem Null ist, folgt aus Gleichung (3.2) die Massenwirkungskonstante K_p :

$$\sum_{\text{Produkte}} \Delta G_f^0 - \sum_{\text{Edukte}} \Delta G_f^0 = -RT \cdot \ln K_p \quad \text{mit} \quad K_p = \frac{\prod_{\text{Produkte}} a_i^{z_i}}{\prod_{\text{Edukte}} a_i^{z_i}}. \quad (3.4)$$

Die Partialdrücke der Komponenten in der Gasphase an der Grenzfläche zum Substrat bestimmen daher maßgeblich das Kristallwachstum. Ist das System nicht im Gleichgewichtszustand, folgt für die thermodynamische Triebkraft, die das Gleichgewicht wiederherzustellen versucht:

$$\Delta\mu = \sum_{\text{Edukte}} \Delta G_f^0 - \sum_{\text{Produkte}} \Delta G_f^0 + RT \cdot \ln \left(\frac{\prod_{\text{Edukte}} (a_i^{z_i})^*}{\prod_{\text{Produkte}} a_i^{z_i}} \right) = RT \cdot \ln \left(\frac{\prod_{\text{Edukte}} (a_i^{z_i})^*}{\prod_{\text{Edukte}} a_i^{z_i}} \right) \quad (3.5)$$

Der Index * kennzeichnet die Partialdrücke der Komponenten im Nichtgleichgewicht. Die Aktivitäten im Festkörper werden als unverändert angenommen. Gleichung (3.5) verdeutlicht die treibende Kraft der MOCVD. Im Wachstumsprozeß werden höhere Partialdrücke der Reaktanden über der Substratoberfläche erzeugt, als für den Gleichgewichtszustand erforderlich wäre. Das Bestreben des Systems, das Gleichgewicht zu erreichen, führt dann zum Kristallwachstum. Die maximale Menge an Material, die abgeschieden werden kann, ist die, die das Gleichgewicht wiederherstellen würde. Dies entspricht genau der Übersättigung der Gasphase und ist somit durch die Thermodynamik und durch die Gesamtmenge an Gas, welche zum Substrat hin transportiert wird, begrenzt.

Bei üblichen MOCVD-Prozessen wird der Gleichgewichtszustand jedoch niemals erreicht, hier bestimmen die Reaktionskinetik und die Diffusion der Reaktanden durch die Gasphase die Wachstumsrate.

3.3.3. Transportphänomene in der Gasphase

Transportphänomene wie Strömung, Massentransport und Wärmetransport bestimmen die Zufuhr der gasförmigen Precursoren zur Schichtoberfläche und beeinflussen die (erwünschten und unerwünschten) Reaktionen in der Gasphase. Hier überlagern sich üblicherweise drei Effekte:

- Durch die von Druckgradienten verursachte Strömung werden die Reaktionsgase vom Einlaß her über den Suszeptor zum Auslaß geleitet,
- Konzentrationsgradienten führen zu einer Diffusion zum Substrat hin,
- Thermischer Auftrieb bewirkt Transport vom Substrat weg.

Die Transportmechanismen werden durch die hydrodynamischen Eigenschaften des Reaktors (Oberflächenbeschaffenheit, Geometrie) und der Prozeßgase (Dichte, Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität und Viskosität) beeinflusst. Zur Charakterisierung der wesentlichen Transportprozesse wurden dimensionslose Zahlengruppen eingeführt,

die in Tabelle 3.3 zusammengefaßt sind. Mit angegeben sind ihre typischen Größenordnungen, denen die für den hier verwendeten Reaktortyp ermittelten Werte gegenübergestellt wurden.

<i>Parameter</i>	<i>Definition</i>	<i>physikalische Bedeutung</i>	<i>Größenordnung</i>
Knudsen	$Kn = \frac{\lambda}{L}$	mittlere freie Weglänge / charakteristische Länge	typ. $10^{-4} - 10^2$, hier ca. $6 \cdot 10^{-4}$
Reynolds	$Re = \frac{\langle v \rangle L}{\nu_k}$	Impulsfluß durch Konvektion / Impulsfluß durch Diffusion	typ. $10^{-1} - 10^2$, hier ca. 0,4 – 1,4
Prandtl	$Pr = \frac{c_p \eta}{\lambda_w}$	Impulsleitfähigkeit / Wärmeleitfähigkeit	typ. 0,7
Grashof (thermisch)	$Gr_t = \frac{\alpha g h^3 \Delta T}{\nu_k^2}$	Auftriebskraft / Viskositätskraft	typ. $10^{-2} - 10^5$, hier ca. 0,04 – 0,4
Rayleigh (thermisch)	$Ra_t = Gr_t \cdot Pr$	Auftriebskraft / Viskositätskraft	typ. $10^{-2} - 10^5$
Damköhler (Gasphase)	$Da_g = \frac{R(C,T)_{ref} L}{C_{ref} \langle v \rangle}$	charakteristische Zeitkonstanten Fluß / Gasphasenreaktion	typ. $10^{-3} - 10^3$
Damköhler (Oberfläche)	$Da_s = \frac{R(C,T)_{ref} L}{C_{ref} D}$	charakteristische Zeitkonstanten Diffusion / Oberflächenreaktion	typ. $10^{-3} - 10^3$

Tabelle 3.3: Dimensionslose Parameter zur Beschreibung von Transportphänomenen (nach [25]). Mit angegeben sind ihre typischen Größenordnungen, denen die bei dem hier verwendeten AIX-200-Reaktor auftretenden Werte gegenübergestellt sind.

Das Verhältnis von mittlerer freier Weglänge λ zu den charakteristischen Reaktordimensionen L wird durch die Knudsen-Zahl Kn beschrieben. Dieser Parameter liefert Aufschluß darüber, ob ein Gasstrom als kontinuierliches Fluid oder in Gestalt seiner Einzelmoleküle betrachtet werden muß. Liegt Kn unter 0,01, so dominieren die Stöße der Moleküle untereinander und das Gas kann als Kontinuum angesehen werden. Ist $Kn > 10$, dann stoßen die Gasteilchen vorwiegend mit den Reaktorwänden zusammen.

Die charakteristische Länge eines rechteckigen Horizontalreaktors mit der Höhe h und der Breite b beträgt nach [52]

$$L = \frac{2bh}{b+h}. \quad (3.6)$$

Der hier verwendete AIXTRON AIX-200 ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Der Reaktionsraum hat einen rechteckigen Querschnitt, seine Breite beträgt $b=87$ mm und seine Höhe $h=31$ mm. Damit ergibt sich die charakteristische Länge zu $L=45,7$ mm. Bei einem Arbeitsdruck von 2 mbar ist die mittlere freie Weglänge $\lambda < 0,03$ mm, daher kann von einem Kontinuum ausgegangen werden.

Die Reynolds-Zahl Re gibt das Verhältnis der Impulsflüsse durch Konvektion und Diffusion wieder. L ist die charakteristische Länge des Reaktors, ν_k die kinematische Vis-

kosität, definiert als Quotient von Viskosität und Dichte ($v_k = \eta/\rho$), und $\langle v \rangle$ die mittlere Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor. Bei CVD-Prozessen sind die Gasgeschwindigkeiten relativ niedrig, daraus ergeben sich kleine Reynolds-Zahlen ($Re < 100$) und laminare Strömungen. Eine laminare Strömung über dem Substrat ist Voraussetzung für das Wachstum hochwertiger Dünnschichten.

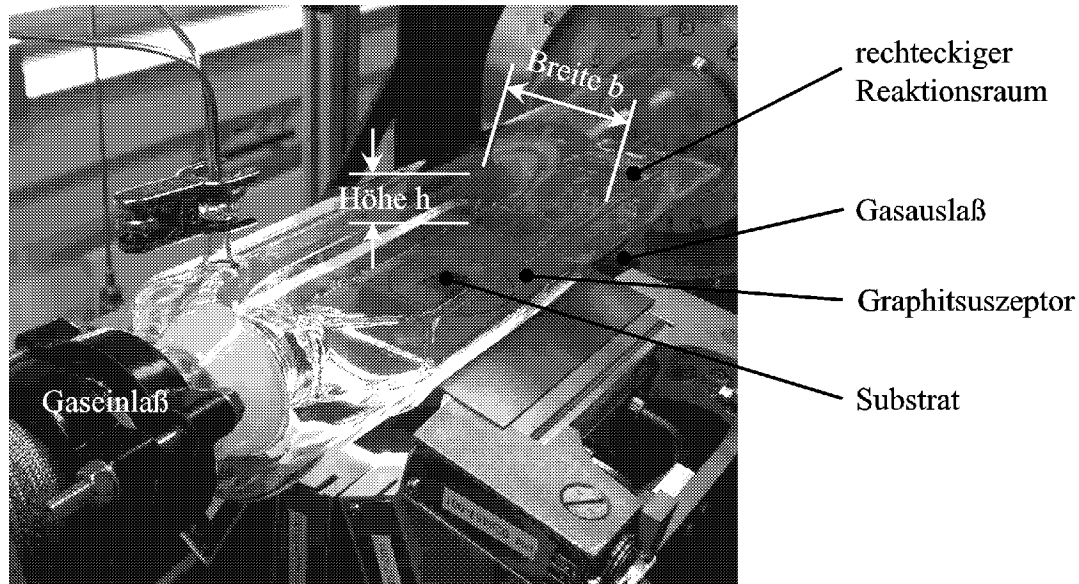


Abbildung 3.4: Ansicht des verwendeten Horizontalreaktors vom Typ AIXTRON AIX-200. Die Reaktionsgase strömen vom Gaseinlaß zum -auslaß, auf dem beheizten Graphitsuszeptor findet die Abscheidung statt. Die Reaktionskammer hat einen rechteckigen Querschnitt mit der Breite b und Höhe h .

Mit Hilfe der Grashof- und der Rayleigh-Zahl kann über das Verhältnis von Auftriebskraft zu viskoser Reibung die Stärke der natürlichen Konvektion im Reaktor abgeschätzt werden. Die Auftriebskräfte sind eine direkte Folge von Dichteänderungen der Prozeßgase aufgrund von Temperaturgradienten (ideales Gas – $V = nRT/p$), seltener auch eine Folge von Konzentrationsgradienten. Die Rayleigh-Zahl Ra ergibt sich aus dem Produkt der Prandtl- und Grashof-Zahl, wobei α den thermischen Ausdehnungskoeffizienten, g die Erdbeschleunigung, h die Höhe zwischen Suszeptor und Reaktordecke, $\Delta T = T_s - T_0$ die Temperaturdifferenz zwischen Substrat und Gaseinlaß, c_p die spezifische Wärmekapazität und λ_w die Wärmeleitfähigkeit beschreibt.

Zuletzt ist noch die Damköhler-Zahl Da angegeben, welche die Zeitkonstanten für Transport und Reaktion in Relation setzt. Eine große Damköhler-Zahl für die Oberflächenreaktionen impliziert ein massentransportkontrolliertes Wachstum, wogegen bei einer kleinen Damköhler-Zahl die Reaktionskinetik die Wachstumsrate begrenzt. Analog zur Oberflächenreaktion kann man auch eine Damköhler-Zahl für die Gasphasenreaktionen angeben.

Die Konvektionsvorgänge in einem Horizontalreaktor, in dem das Substrat parallel zum Gasstrom angeordnet ist, können durch die klassische Rayleigh-Bénard-Konvek-

tion zwischen zwei differentiell geheizten, parallelen und unendlich ausgedehnten Ebenen beschrieben werden [64]. Mit diesem Modell kann das Strömungsverhalten durch die Auftragung der Rayleigh- gegen die Reynolds-Zahl des Reaktors (vgl. Abbildung 3.5) vorhergesagt werden. Oberhalb einer kritischen Rayleigh-Zahl von $Ra_{cr}=1708$ können sich longitudinale, und bei ausreichend kleiner Reynolds-Zahl auch noch transversale Konvektionswirbel ausbilden, die der laminaren Strömung überlagert sind. Unterhalb der kritischen Rayleigh-Zahl spielen laterale Konvektionseffekte keine Rolle mehr. Da die Rayleigh- und die Grashof-Zahl proportional zum Quadrat der Dichte sind ($Ra, Gr \propto 1/\nu_k^2 \propto \rho^2$), läßt sich die Konvektion durch Absenken des Arbeitsdruckes reduzieren.

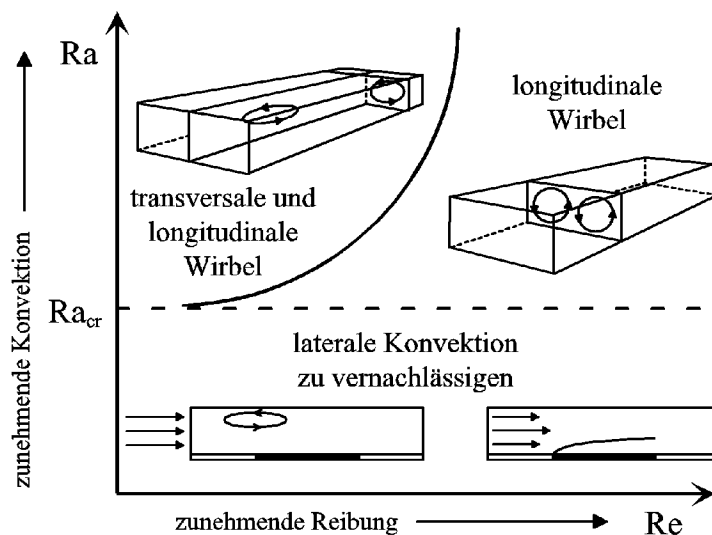


Abbildung 3.5: Rayleigh-Bénard-Diagramm zur Analyse des Strömungsverhaltens eines Horizontalreaktors (nach Jensen [25]).

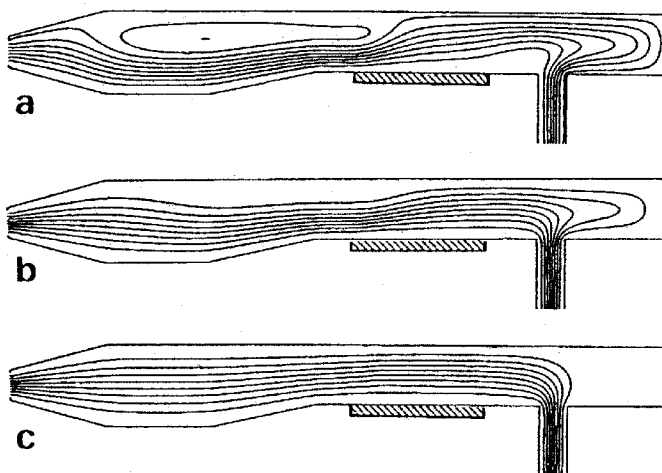


Abbildung 3.6: Simulierter Verlauf der Stromlinien in einem rechteckigen Horizontalreaktor:
a) 2 slm, 1000 mbar. Am Einlaß bilden sich Rückströmungen,
b) 4 slm, 1000 mbar,
c) 2 slm, 100 mbar. Laminare Strömung im gesamten Reaktor.
Aus [68].

Bei zu kleinen Strömungsgeschwindigkeiten kann es zu auftriebsbedingten Rückströmungen am Reaktoreingang kommen. Ingle und Mountziaris [67] haben gezeigt,

daß dieser Effekt für $Gr/Re^2 \leq 25$ mit $4 \leq Re < 100$ sowie für $Gr/Re < 100$ mit $10^{-3} < Re \leq 4$ nicht auftreten kann. Zu hohe Strömungsgeschwindigkeiten ($Re > 2300$ für ein isothermes Rohr) führen wiederum dazu, daß die laminare Strömung in eine turbulente umschlägt [65].

Bei gegebener Reaktorgeometrie müssen die Wachstumsbedingungen so gewählt werden, daß derartige Strömungsprobleme vermieden werden. Eine übliche Vorgehensweise besteht darin, die Reynolds-Zahl über die Gasgeschwindigkeit (Gesamtfluß) und die Grashof-Zahl über den Reaktordruck einzustellen. Fotiadis et al. [68] haben den Strömungsverlauf in einem Horizontalreaktor unter verschiedenen Bedingungen numerisch simuliert. In Abbildung 3.6 ist die Ausbildung von Rückströmungen für niedrige Gr/Re -Verhältnisse (kleiner Fluß bei hohem Druck) sowie der zunehmend laminare Verlauf der Stromlinien beim Absenken des Druckes deutlich zu erkennen.

Wenn die Rayleigh-Zahl unter dem kritischen Wert Ra_{cr} liegt und Re ausreichend groß ist, kann das Rayleigh-Bénard-Modell durch das wesentlich einfachere Grenzschichtmodell von Schlichting [65] ersetzt werden. In einem AIX-200-Reaktor beträgt bei $\langle T \rangle = 700$ K, $p = 2$ mbar und $\langle v \rangle = 1$ m/s in reiner Stickstoffatmosphäre ($\eta_{N_2} = 0,032$ g/ms, $\rho_{N_2} = 1$ g/m³) die Reynolds-Zahl $Re \approx 1,4$. Mit einem typischen MOCVD-Gasgemisch (40% O₂, 40% N₂O und 20% Dampf des Lösungsmittels Diglyme) gilt $\eta_{ges} \approx 0,22$ g/ms, $\rho_{ges} \approx 2$ g/m³) und es ergibt sich der deutlich kleinere Wert von $Re \approx 0,4$. Die Grashof-Zahl liegt in diesem Bereich für Stickstoff bei $Gr \approx 0,4$ und für das Gasgemisch bei $Gr \approx 0,035$, womit in beiden Fällen die Bedingungen nach [67] erfüllt wären, so daß das Grenzschichtmodell verwendet werden darf.

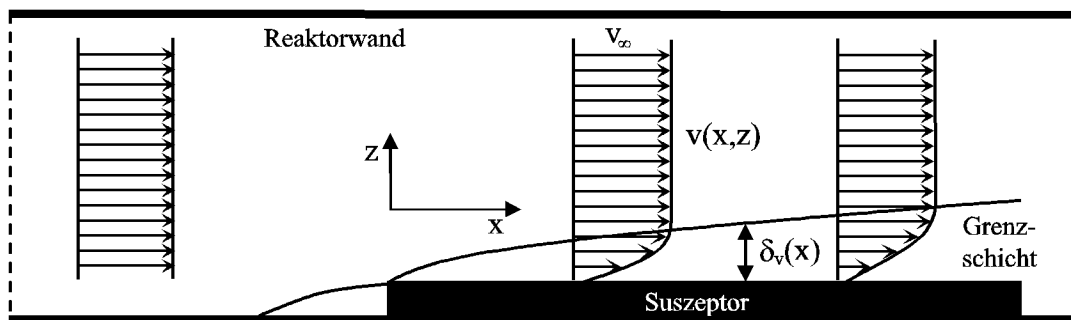


Abbildung 3.7: Schlichting'sche Geschwindigkeitsgrenzschicht in einem Horizontalreaktor [66]. In dem Reaktorrohr bildet sich über der Suszeptoroberfläche ein Geschwindigkeitsprofil $v(x,z)$ aus.

In dem Schlichting'schen Grenzschichtmodell wird angenommen, daß die Prozeßgase direkt über dem Suszeptor durch Reibung bis zum Stillstand abgebremst werden. In einer darüberliegenden Grenzschicht (boundary layer) steigt die Geschwindigkeit vom Wert Null auf der Suszeptoroberfläche bis zum Wert einer reibungsfreien Strömung an. In Abbildung 3.7 ist der Verlauf der Strömungsgeschwindigkeit schematisch dargestellt. Die Dicke der Geschwindigkeitsgrenzschicht $\delta_v(x)$ ist definiert als der Wert,

bei dem die parallele Geschwindigkeitskomponente $v(x,z)$ 99% der freien Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor beträgt. Um $\delta_v(x)$ berechnen zu können, wird ein Volumenelement mit der Ausdehnung dx betrachtet. Seine Masse beträgt $\rho \cdot \delta_v(x) dx$. Auf dieses Volumenelement wirken die Beschleunigung a und die abbremsende Reibungskraft F_R :

$$F_R = m \cdot a \Rightarrow \eta \frac{\partial v}{\partial z} dx = \rho \delta_v(x) dx \cdot v \frac{dv}{dx}. \quad (3.7)$$

Nach Ersetzen der Differentiale durch Differenzen sowie Umstellen ergibt sich

$$\delta_v(x) = \sqrt{\frac{\eta x}{\rho v}} \propto \sqrt{\frac{x}{Re}}, \quad (3.8)$$

die Dicke der Grenzschicht ist also umgekehrt proportional zur Wurzel der Reynolds-Zahl. Für einen Suszeptor der Länge L_s ergibt sich eine mittlere Grenzschichtdicke von

$$\overline{\delta_v} = \frac{1}{L_s} \int_0^{L_s} \delta_v(x) dx = \frac{2}{3} \frac{L_s}{\sqrt{Re}}. \quad (3.9)$$

Die Geschwindigkeitsgrenzschicht δ_v korreliert über die Schmidt'sche Zahl Sc mit der Diffusionsgrenzschicht δ_D , die eine Diffusionsbarriere für die reaktiven Moleküle darstellt [62]:

$$\delta_D \propto \frac{\delta_v}{\sqrt{Sc}} \quad \text{mit} \quad Sc = \frac{\eta}{\rho D_i} \quad (3.10)$$

Hier bezeichnet η wieder die Viskosität, ρ die Dichte und D_i die Diffusionskonstante der reaktiven Spezies i innerhalb des Prozeßgases.

Bei jeder Änderung der Flußbedingungen im Reaktor braucht der Gasfluß eine gewisse Strecke, die als Eintrittslänge x_v bezeichnet wird, um sich der neuen Situation anzupassen. Daher muß das Substrat, auf dem die Schicht gewachsen werden soll, ausreichend weit vom Einlaß entfernt sein. Die Eintrittslänge ist proportional zur Reynolds-Zahl und zur Höhe h des Reaktors [52]:

$$X_v = 0,04 \cdot h Re = 0,04 \cdot h \frac{\langle v \rangle L}{v_k} = 0,04 \cdot \frac{2bh^2 \langle v \rangle \rho}{(h+b)\eta}. \quad (3.11)$$

3.3.4. Reaktionskinetik

Wie bereits in Abbildung 3.1 dargestellt, besteht der Abscheidvorgang aus fünf Schritten:

- Transport der Edukte in die Nähe des Substrates,
- Diffusion der Edukte zur Substratoberfläche, Adsorption,
- Reaktion auf der Oberfläche, Zersetzung der Edukte,
- Einbau der Produkte in die Keramik,

- Desorption und Abtransport der Nebenprodukte.

Der langsamste dieser fünf Teilschritte bestimmt die Wachstumsrate. Die wichtigsten Prozeßparameter, die einen oder mehrere Teilschritte beeinflussen, sind Gesamtgasfluß, Temperatur der Substratoberfläche, Partialdrücke der Edukte, kristallografische Orientierung des Substrates sowie seine geometrische Anordnung und Fläche.

Bei sehr niedrigen Flußraten stellt sich über der Substratoberfläche ein thermodynamisch kontrollierter quasistatischer Zustand ein. In diesem Bereich nimmt die Wachstumsrate linear mit dem Gasfluß zu. Die Effizienz der Precursoren, also das Verhältnis von abgeschiedenem zu eingebrachtem Material, ist hier am größten. Erhöht man die Flußrate, beginnt die Diffusion durch die Geschwindigkeitsgrenzschicht über der Substratoberfläche den Abscheidenvorgang zu dominieren. Die Wachstumsrate nimmt jetzt aufgrund der abnehmenden Grenzschichtdicke δ_v nichtlinear mit dem Gasfluß zu, die Effizienz ist jedoch deutlich niedriger, da ein großer Teil der Edukte ungenutzt am Substrat vorbeistreicht. Bei einer weiteren Erhöhung des Flußrate wird der Prozeß nur noch durch die Reaktionsgeschwindigkeit an der Oberfläche kontrolliert und damit unabhängig vom Gesamtfluß. In diesem Fall steht zu jedem Zeitpunkt an der Oberfläche deutlich mehr Precursor zur Verfügung, als eingebaut werden kann. Hier ist die Effizienz am niedrigsten, die Wachstumsrate jedoch am höchsten.

Für die jeweils dominierenden Effekte ergeben sich unterschiedliche Abhängigkeiten der Wachstumsrate von der Substrattemperatur. Bei einem Prozeß, der sich in einem Gleichgewichtszustand befindet, erwartet man, daß die Reaktionsrate stark von der Temperatur abhängt, da die Gesamtenthalpie mit der Temperatur zunimmt. Die Temperaturabhängigkeit einer Gleichgewichtskonstanten K folgt daher einem Arrhenius-Gesetz:

$$K = C \cdot e^{\frac{-\Delta H}{kT}} \quad C = \text{const.} \quad (3.12)$$

Prozesse, die innerhalb der Gasphase diffusionskontrolliert sind, reagieren nicht so empfindlich auf Temperaturänderungen. Ihre Temperaturabhängigkeit resultiert vorwiegend aus der Änderung der freien Weglänge durch die Dichteabnahme der Prozeßgase bei Erwärmung. Die Diffusionskonstante der Komponente i im Prozeßgas m wird durch die Gleichung

$$D_{i,m} = \frac{1,858 \cdot 10^{-3}}{p_{\text{tot}} \sigma_{i,m}^2} \sqrt{\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_m}} \frac{T^{3/2}}{\Omega_D} \quad (3.13)$$

beschrieben. M_i und M_m sind die Molgewichte, p_{tot} der Gesamtdruck im Reaktor und $\sigma_{i,m}$ der Mittelwert der Moleküldurchmesser von i und m . Das dimensionslose Kollisionsintegral Ω_D hat nach Hitchman [63] in dem für CVD-Prozesse relevanten Temperaturbereich eine Temperaturabhängigkeit von $\Omega_D \propto T^{-1/6}$, so daß $D_{i,m} \propto T^{5/3}$ gilt.

Unter der Voraussetzung, daß die Spezies i unterwegs keine chemischen Reaktionen eingeht, folgt für ihre Massenstromdichte j_i zur Substratoberfläche:

$$\vec{j}_i = \frac{p_i \vec{v}}{kT} - \frac{D_i}{kT} \nabla p_i + \frac{\alpha_i D_i}{kT^2} p_i \nabla T. \quad (3.14)$$

Der erste Term, der Beitrag des vertikalen Flusses zur Stromdichte, kann vernachlässigt werden, da bei parallelem und laminarem Fluß des Gasstromes zur Substratoberfläche lediglich Auftriebseffekte durch Expansion des kalten Gases über der beheizten Suszeptoroberfläche zu vertikalen Flußkomponenten führen können. Vernachlässigt man außerdem die Thermodiffusion und nimmt den Druckgradienten als konstant über die gesamte Diffusionsgrenzschicht δ_D an, so ergibt sich die Massenstromdichte [69]:

$$j_i \approx -\frac{D_i \Delta p_i}{kT \cdot \delta_D} \quad \text{mit} \quad \delta_D \propto \delta_v \sqrt{\frac{\rho D_i}{\eta}}. \quad (3.15)$$

Mit der oben ermittelten Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten folgt nun für die Wachstumsrate im diffusionskontrollierten Bereich:

$$r_i = b \cdot T^{-1/6}, \quad b = \text{const}. \quad (3.16)$$

Diese Temperaturabhängigkeit kann in der Praxis vernachlässigt werden, da sie von anderen Effekten überdeckt wird.

Kinetisch kontrolliertes Wachstum erfolgt mit einer Geschwindigkeit, die durch die Reaktionen an der Oberfläche bestimmt wird. Diese Reaktionen erfolgen durch thermische Aktivierung und zeigen daher eine relativ große Temperaturabhängigkeit, aus der sich eine Aktivierungsenergie E_A ermitteln läßt. Die Reaktionsrate wächst wieder exponentiell mit der Temperatur:

$$r_k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{kT}} \quad A = \text{const} \quad (3.17)$$

Trägt man nun für einen typischen CVD-Prozeß bei konstantem Gesamtfluß die Wachstumsrate über der Substrattemperatur auf, so ergibt sich ein Verlauf ähnlich Abbildung 3.8. Dieses Beispiel zeigt das Wachstum von polykristallinem Silizium bei Verwendung eines SiCl_4 -Precursors, es wurde gewählt, weil hier die beiden Bereiche relativ gut voneinander zu unterscheiden sind. Im kinetisch kontrollierten Bereich (hier bis ca. 950°C) nimmt die Wachstumsrate exponentiell mit der Temperatur zu. Um gleichmäßige Schichtdicken und -zusammensetzungen zu erhalten, muß die Substrattemperatur auf dem Wafer sehr gut konstant gehalten werden. Trotzdem ist es in vielen Fällen erforderlich, in diesem Parameterbereich zu arbeiten. Da die Wachstumsrate hier nicht von der Diffusionsrate der Precursoren (und damit vom Ort) abhängt, ist in diesem Bereich auch auf dreidimensional strukturierten Oberflächen eine konforme Abscheidung möglich.

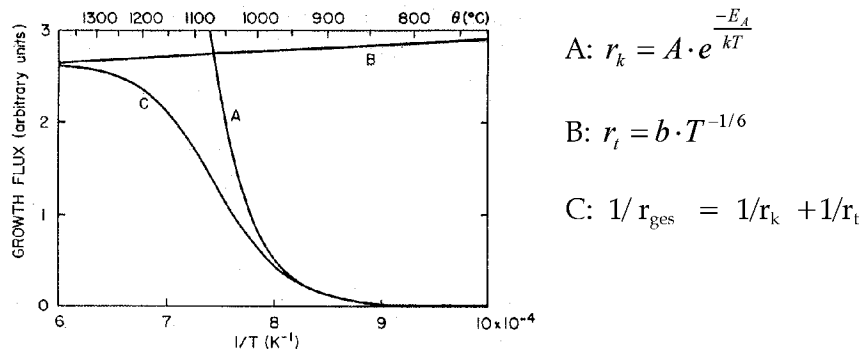


Abbildung 3.8: Theoretischer Verlauf der Wachstumsrate von Silizium als Funktion der Temperatur für A) kinetisch kontrolliertes Wachstum, B) diffusionskontrolliertes Wachstum und C) Überlagerung beider Fälle. Als Precursor diente SiCl_4 [63].

Zu sehr hohen Temperaturen hin nimmt die Wachstumsrate häufig wieder ab. Dies ist auf Nebenreaktionen zurückzuführen, so kann z.B. ein Teil des Materials schon vor dem Suszeptor in der Einlaßzone abgeschieden werden, was dann dazu führt, daß die Gasphase über dem Wafer verarmt. Außerdem kann eine Nukleation in der Gasphase stattfinden, die zur Cluster- oder Partikelbildung führt.

In der Praxis gehen kinetisch und diffusionsbegrenzter Bereich ineinander über und werden von Verarmungseffekten überlagert. Da normalerweise mehr als eine Reaktion stattfindet, läßt sich dem kinetisch kontrollierten Bereich auch keine eindeutige Aktivierungsenergie E_A zuordnen. Hier handelt es sich vielmehr um eine Überlagerung zahlreicher thermisch aktivierter Prozesse, von denen je nach Temperatur der eine oder andere dominiert. In der Praxis können diese oft durch eine „effektive Aktivierungsenergie“ beschrieben werden, welche die Einflüsse der einzelnen Prozesse zusammenfaßt. Der eingangs erwähnte gleichgewichtskontrollierte Bereich bei niedrigen Gesamtflüssen und hohen Temperaturen wird bei den üblichen MOCVD-Prozessen nicht erreicht.

3.4. Technische Realisierung von CVD-Anlagen

Abhängig von ihrem jeweiligen Einsatzbereich können CVD-Anlagen sehr unterschiedliche Bauformen aufweisen. So gibt es beispielsweise Anlagen, die dazu dienen, Endlosdrähte mit einem supraleitenden Überzug zu versehen oder ganze Maschinenteile mit einer Schutz- oder Funktionsschicht zu überziehen [70][71]. Hier sollen jedoch nur die Systeme betrachtet werden, die im Bereich der Mikroelektronik zur Schichtabscheidung auf Wafern eingesetzt werden.

Das Kernstück jeder CVD-Anlage ist der Reaktor, also der Behälter, in dem der eigentliche Abscheidvorgang stattfindet. Hier unterscheidet man zwei grundlegende Konzepte: Heißwandreaktoren und Kaltwandreaktoren. Heißwandreaktoren sind isotherme Öfen, die von allen Seiten her gleichmäßig beheizt werden. In diesen Reaktoren

findet das Schichtwachstum nicht nur auf dem Substrat (bzw. Werkstück) statt, sondern auf sämtlichen Oberflächen. Mit zunehmender Schichtdicke auf den Außenwänden wächst daher das Risiko, daß sich lose Partikel bilden und die Anlage kontaminieren. Ein weiterer Nachteil dieses Anlagenkonzeptes, der sich vor allem beim Einsatz metallorganischer Precursoren bemerkbar macht, besteht darin, daß die Prozeßgase sehr lange hohen Temperaturen ausgesetzt sind, bevor sie auf der Oberfläche reagieren. Homogene Nebenreaktionen in der Gasphase, die zur Zersetzung der Precursoren führen, können die Folge sein. Aus diesen Gründen werden Heißwandreaktoren zur Herstellung elektrokeramischer Dünnschichten relativ selten eingesetzt.

Beim Kaltwandreaktor wird nur der Suszeptor auf Prozeßtemperatur gebracht, die Reaktorwände werden nicht beheizt oder sogar gekühlt. Aufgrund der niedrigen Temperatur der Wände wird dort relativ wenig Material abgeschieden, der Grad der Verunreinigung und der damit verbundene Reinigungsaufwand ist deutlich kleiner als beim Heißwandreaktor. Da die Prozeßgase erst unmittelbar über der Suszeptoroberfläche auf Reaktionstemperatur gebracht werden, ist die Gefahr von parasitären Gasphasenreaktionen gering. Die großen Temperaturgradienten über dem Substrat führen jedoch zu natürlichen Konvektionsströmungen, die sich dem eingprägten Gasfluß überlagern und zu ungleichmäßigen Schichtdicken führen können.

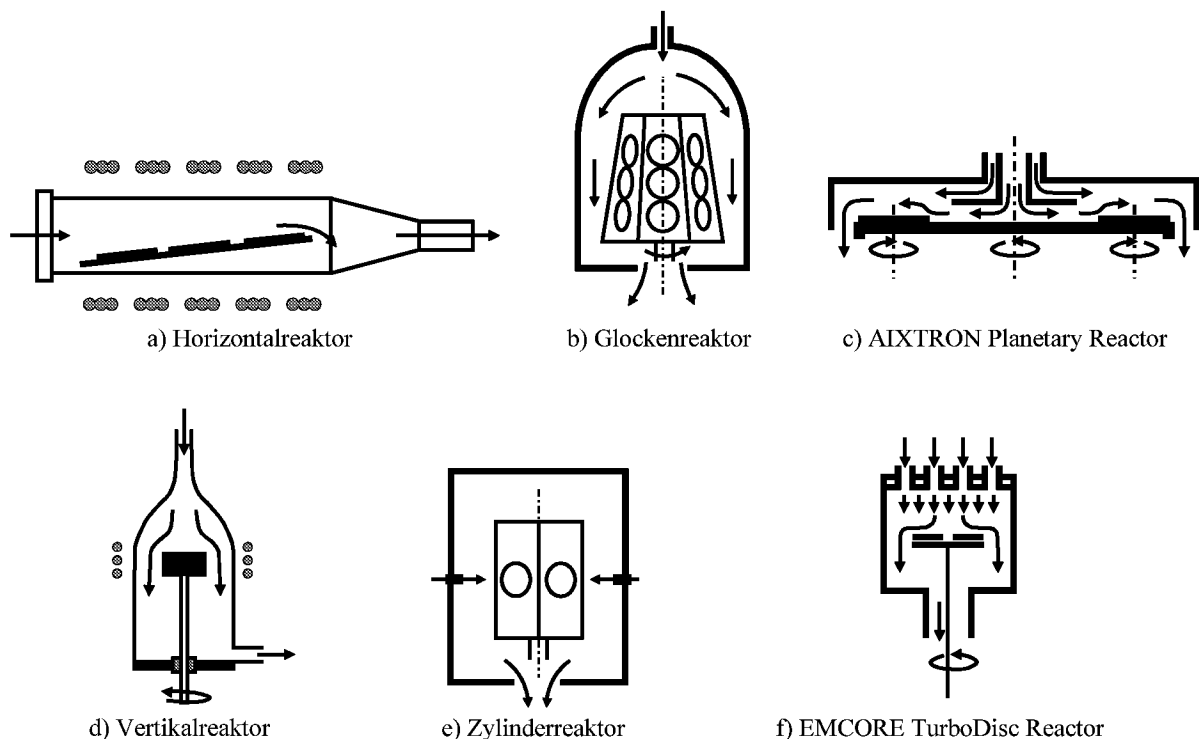


Abbildung 3.9: Typische Realisierungen von CVD-Reaktoren. Obere Reihe a) bis c) Substrat parallel zum Gasstrom, untere Reihe d) bis f) Substrat senkrecht zum Gasstrom. Nach [72], [73].

Die Heizung des Suszeptors im (häufig unter Niederdruck stehenden) Kaltwandreaktor erfolgt meist induktiv oder durch Infrarotlampen, seltener auch resistiv. Lampenheizer haben den Vorteil, daß der Wafer zusätzlich von der Oberseite her erwärmt werden kann, was Temperaturgradienten durch Strahlungsverluste zu vermeiden hilft [72]. In Abbildung 3.9 sind einige in der Mikroelektronik gebräuchliche Reaktortypen schematisch dargestellt.

Die bekannteste Bauform ist der in Abbildung 3.9a) abgebildete Horizontalreaktor. Hier werden die Reaktionsgase über den Wafer geleitet, der parallel zur Strömungsrichtung angeordnet ist. Über dem Suszeptor bildet sich durch Reibung eine Geschwindigkeitsgrenzschicht (vgl. Kapitel 3.3.3), durch die die Precursoren zur Substratoberfläche diffundieren müssen. Um die daraus resultierenden Inhomogenitäten auszugleichen, wird der Suszeptor meist mit niedriger Drehzahl rotiert. Durch Verkippen des Suszeptors gegen die Strömungsrichtung kann die Dicke der Grenzschicht im hinteren Bereich des Suszeptors reduziert werden, was ebenfalls zu homogenerem Schichtwachstum führt. Horizontalreaktoren sind für Wafergrößen von 1" bis 6" kommerziell verfügbar.

In einem Vertikalreaktor, Abbildung 3.9d), ist der Suszeptor senkrecht zur Strömungsrichtung angeordnet. Derartige Reaktoren lassen sich relativ einfach aufbauen, daher wird diese Konfiguration häufig in Laboranlagen eingesetzt. Problematisch ist hier der Strömungsverlauf über dem Suszeptor, bedingt durch den Staufluß bilden sich Wirbel, denen auch noch die natürliche Konvektion überlagert ist. Um Konvektionseffekte zu minimieren, ist man dazu übergegangen, die Prozeßgase mit sehr kleinem Abstand zum Substrat einzuleiten (close-spaced injection). In diesem Fall reicht eine einzelne Düse in der Mitte des Suszeptors natürlich nicht mehr aus, statt dessen wird eine Art Duschkopf (showerhead) zur Gasverteilung eingesetzt.

Für industrielle Anwendungen werden häufig Anlagen mit einem sehr hohen Durchsatz benötigt. Die einfachste Methode, den Durchsatz eines Horizontal- oder Vertikalreaktors zu erhöhen, besteht darin, eine weitere Symmetrieebene einzuführen. Auf diese Weise ergibt sich aus dem Horizontalreaktor ein Glockenreaktor (bell jar reactor), der Vertikalreaktor wird zum Zylinderreaktor (barrel reactor).

Eine bedeutende Weiterentwicklung des Horizontalreaktors stellt der Planetenreaktor [74] dar, der von Philips entwickelt und 1994 von der Firma AIXTRON eingeführt wurde. Eine komplette Anlage zur Herstellung von (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten, die 1997 im Institut für Festkörperforschung (IFF) des Forschungszentrums Jülich installiert wurde, ist in Abbildung 3.10 dargestellt.

Beim Planetenreaktor ist die Röhre des Horizontalreaktors zu einer rotationssymmetrischen Ebene erweitert, wie in Abbildung 3.9 c) skizziert. Die Prozeßgase werden in der Mitte eingeleitet und über einen außenliegenden Kollektorring wieder abgesaugt. Aus der radialen Ausbreitung der Gase in Kombination mit der reibungsbedingten

Grenzschicht über dem Suszeptor resultiert ein genau definierter linearer Abfall der Wachstumsrate. Dieser lineare Abfall wird durch Rotation der einzelnen Wafer um ihre eigene Achse kompensiert, so daß sich eine gleichmäßige Schichtdicke ergibt. Zur Feinabstimmung kann zusätzlich das Temperaturprofil des Suszeptors verändert werden. Um geringfügige radiale Inhomogenitäten auszugleichen, rotiert der komplette Suszeptor um seine Symmetrieachse. Die daraus resultierende Bewegung der Wafer ähnelt der eines Planetengetriebes, daher resultiert der Name dieses Reaktortyps. Planetenreaktoren werden mit Kapazitäten von bis zu fünf 10"-Wafern angeboten [75].



Abbildung 3.10: Ein AIXTRON AIX-2600G3 Planetary Reactor®, beladen mit fünf 6"-Wafern. Der Reaktordeckel ist aufgeklappt, er befindet sich im Betrieb ca. 25 mm über den Wafern.

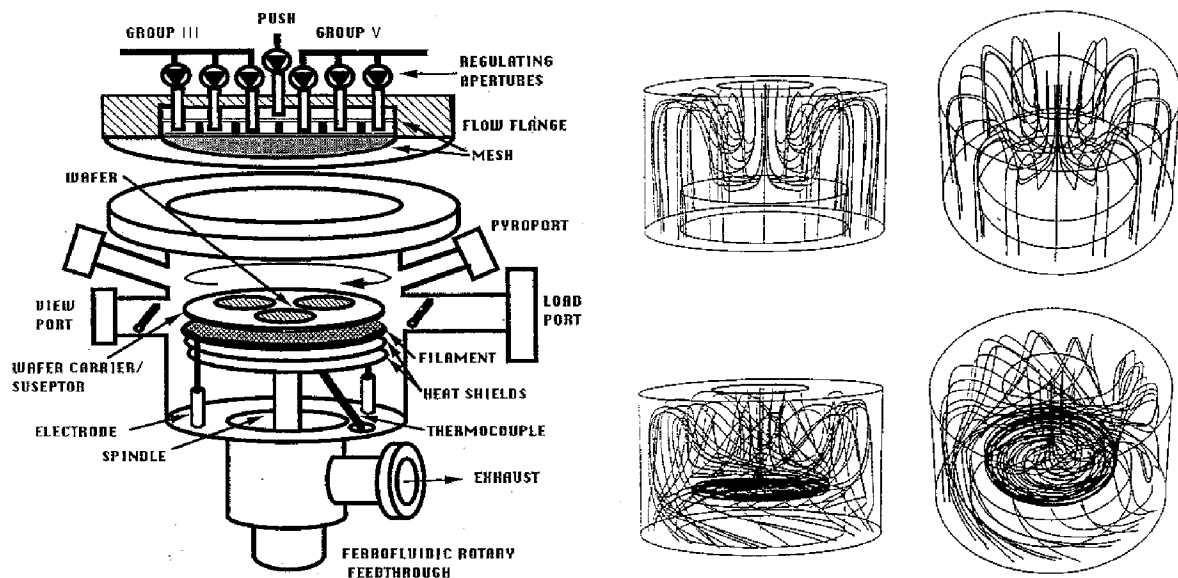


Abbildung 3.11: Links EMCORE TurboDisc Reactor™ [73], rechts Strömungsverlauf über einer stehenden (oben) bzw. mit 500 1/min rotierenden (unten) Scheibe. Simulation von Fotiadis et al., aus [25].

Die Strömungsverhältnisse in einem Vertikalreaktor lassen sich stabilisieren, indem der Suszeptor mit hoher Geschwindigkeit (>500 1/min) rotiert wird. Die viskose Reibung am Substrat führt zu erzwungener Konvektion der Prozeßgase entlang der Suszeptoroberfläche, wobei sich eine gleichmäßig dicke Grenzschicht ausbildet [25]. Daraus resultiert neben verbesserter Homogenität auch eine höhere Effizienz der Precursoren, da der Gasstrom in der Nähe der rotierenden Scheibe konzentriert wird. Der scharf abknickende Strömungsverlauf hat wiederum einen ausgeprägten Temperaturgradienten zur Folge, der dazu beiträgt, die thermische Belastung der Precursoren vor der Abscheidung gering zu halten.

In Abbildung 3.11 ist der Aufbau eines Vertikalreaktors mit rotierendem Suszeptor schematisch dargestellt, daneben ist die Simulation des Gasflusses in einem vergleichbaren Reaktor wiedergegeben. Derartige Reaktoren werden von mehreren Herstellern für Wafer von bis zu 400 mm Durchmesser angeboten [73], sie werden z.B. von der Firma EMCORE unter der Bezeichnung *TurboDisc* vertrieben. Von der Qualität der Ergebnisse her sind Planeten- und *TurboDisc*-Reaktoren vergleichbar [76].

3.5. Zuführung der Precursoren

Da die metallorganischen Precursoren zur Abscheidung elektrokeramischer Dünnschichten bei Raumtemperatur in fester oder flüssiger Form vorliegen, müssen sie durch ein geeignetes Verfahren in die Gasphase überführt werden. Bei Flüssigkeiten mit ausreichend hohem Dampfdruck, so wie z.B. Titan-Isopropoxid oder Tetraethylblei, kann dieser direkt ausgenutzt werden. Für Feststoffe sind thermische Verdampfungsverfahren erforderlich, bei denen die entsprechenden Substanzen direkt oder in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst auf ihren Siedepunkt erhitzt werden.

Um Zersetzung der einzelnen Komponenten und Ligandenaustausch bei Precursorgemischen zu vermeiden, ist es erforderlich, den Verdampfungsvorgang exakt zu kontrollieren. Die Entwicklung effizienter Verdampfersysteme mit geringer thermischer Belastung der Precursoren stellt daher eine große Herausforderung an die Anlagenhersteller dar.

3.5.1. Bubbler

Die bekannteste Methode zum Überführen einer Flüssigkeit in die Gasphase ist das Bubbler-Verfahren. Ein Trägergasstrom wird durch eine Gaswaschflasche (Bubbler) geleitet, die mit der zu verdampfenden Flüssigkeit gefüllt ist. Die Trägergasbläschen steigen in der Flüssigkeit auf und reichern sich mit deren Dampf an. Oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche bildet sich ein Gemisch aus Dampf und Trägergas, das in den Reaktor weitergeleitet wird.

Das Bubbler-Verfahren ist zwar bezüglich der verwendeten Vorrichtung einfach zu realisieren, die Regelung des Dampfstromes ist jedoch relativ kompliziert [77]. Der Massenstrom des Dampf/Gas-Gemisches wird durch die Temperatur der Flüssigkeit, den Druck oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche und die Flußrate des Trägergases bestimmt.

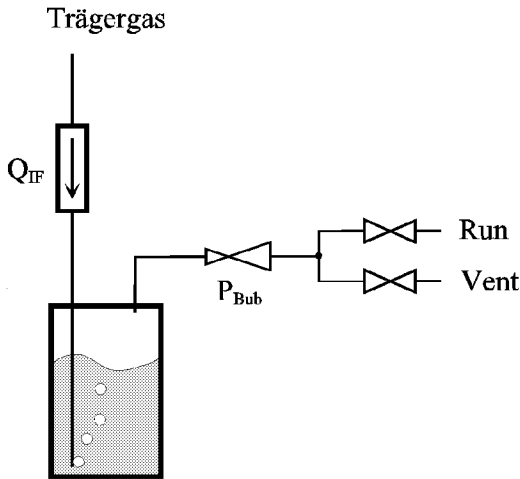


Abbildung 3.12: Metallorganische Quelle. Trägergasfluß Q_{IF} und Bubblerdruck P_{Bub} werden getrennt voneinander geregelt.

Bei der metallorganischen Quelle in Abbildung 3.12 werden Trägergasfluß Q_{IF} und Druck P_{Bub} getrennt voneinander geregelt. Der Partialdruck des Precursors im Reaktor beträgt dann [97]

$$p_{mo} = p_{vap} \cdot \frac{Q_{IF}}{Q_{tot}} \cdot \frac{P_{tot}}{P_{Bub}}, \quad (3.18)$$

wobei P_{tot} und Q_{tot} den Gesamtdruck bzw. -fluß im Reaktor bezeichnen. Der Dampfdruck p_{vap} hängt von der Temperatur der Flüssigkeit ab, dieser Zusammenhang wird durch die Clausius-Clapeyron-Gleichung beschrieben:

$$\frac{d(\ln p_{vap})}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \Rightarrow p_{vap} = A \cdot e^{\frac{\Delta H}{RT}} \quad \text{für } \Delta H \neq f(T). \quad (3.19)$$

Wenn der Partialdruck über einen großen Bereich variiert werden muß, z.B. für Dotierstoffquellen in der III-V-Halbleiterherstellung, verwendet man eine Konstruktion gemäß Abbildung 3.13. Bei dieser Quelle wird zusätzlich der Fluß Q_{DF} am Ausgang der Quelle geregelt, Q_{PF} erlaubt eine Verdünnung des Dampfstromes mit Trägergas. Das überschüssige Gasgemisch entweicht in eine Abgasleitung (vent line).

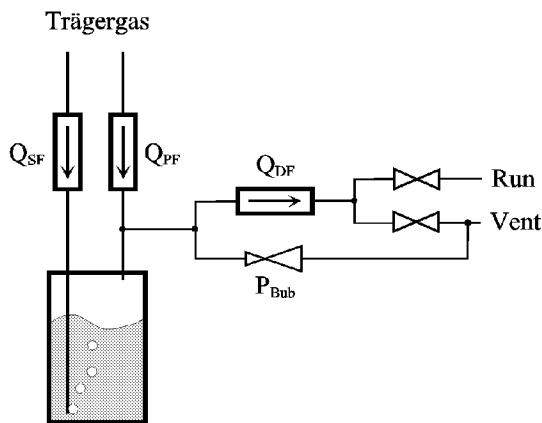


Abbildung 3.13: Metallorganische Dotierstoffquelle. Neben Trägergasstrom Q_{SF} und Bubblerdruck P_{Bub} wird zusätzlich der Fluß Q_{DF} am Ausgang der Quelle geregelt. O_{PF} dient zum Verdünnen des Dampfstromes.

Der Partialdruck des Precursors im Reaktor ergibt sich bei dieser Anordnung zu [97]

$$p_{mo} = p_{vap} \cdot \frac{P_{tot}}{P_{Bub}} \cdot \frac{Q_{SF}}{Q_{SF} + Q_{PF}} \cdot \frac{Q_{DF}}{Q_{tot}}, \quad (3.20)$$

P_{tot} und Q_{tot} beziehen sich wieder auf den gesamten Reaktor.

Grundsätzlich können Bubbler auch zur Sublimation von Feststoffen eingesetzt werden. Derartige Quellen haben jedoch zwei große Nachteile: Zum einen muß der Precursor zum Erreichen eines ausreichend hohen Dampfdruckes stark erwärmt werden, zum anderen hängt die Sublimationsrate in hohem Maße von der Oberfläche des Precursorpulvers ab. Dessen Oberfläche nimmt aber mit der Zeit nichtlinear ab, da die kleineren Partikel zuerst aufgebraucht werden. Um diese Probleme zu umgehen, ist man weitgehend dazu übergegangen, Feststoffe in einem geeigneten Lösungsmittel aufzulösen und dann direkt zu verdampfen. Vereinzelt werden jedoch auch Feststoffquellen eingesetzt, bei denen eine direkte Verdampfung des pulver- oder stangenförmig vorliegenden Precursors erfolgt [78][79].

3.5.2. Verdampfersysteme für gelöste Precursoren

Feste Precursoren, die in einem Lösungsmittel gelöst sind, haben den Vorteil, daß sie relativ unproblematisch bei Raumtemperatur gemischt, dosiert und transportiert werden können. Erst unmittelbar vor dem Reaktoreingang wird die Lösung verdampft, das Material in den Leitungen und im Vorratstank wird daher nicht thermisch belastet. Da dem Verdampfer stets frische Lösung zugeführt wird, können sich Menge und Zusammensetzung des Dampfstromes mit der Zeit nicht ändern.

Grundsätzlich müssen zwei Verfahren unterschieden werden, die zur Verdampfung von Lösungen eingesetzt werden: Flash-Verdampfung, hier verdampft die Flüssigkeit schlagartig im Kontakt mit einer heißen Oberfläche, und kontaktlose Verdampfung, bei der die Lösung tröpfchenweise oder als Aerosol in einen heißen Gasstrom injiziert wird und dort berührungsfrei verdampft. Die Flash-Verfahren erfordern eine exakte Regelung der Temperatur des Verdampferelementes, ansonsten kann es zur Zersetzung der

Precursoren oder zur Ablagerung unverdampfter Rückstände auf der Verdampferfläche kommen. Außerdem muß für eine gleichmäßige Verteilung der Flüssigkeit auf dem Verdampferelement gesorgt werden.

Die derzeitig kommerziell angebotenen Systeme zur Dosierung und Verdampfung gelöster Precursoren basieren fast alle auf dem Prinzip der Flash-Verdampfung. Die bekanntesten Geräte sind das *Liquid Delivery System LDS-300B* von ATMI und das *Direct Liquid Injection Subsystem DLI-25C* von MKS Instruments. Ähnliche Systeme werden von Bronkhorst, Cova und weiteren Herstellern angeboten. Ein ATMI *Liquid Delivery System LDS-300B* ist zur Zeit an dem Planetenreaktor AIX-2600G3 des IFF installiert. Dieses Gerät besteht aus zwei getrennten Baugruppen, einem Precursormischsystem und einem Verdampfer. In dem Mischsystem wird die Precursorlösung aus bis zu vier Vorratstanks über Magnetventile volumetrisch zusammengemischt. Die fertige Mischung wird von einer zweistufigen Kolbenpumpe mit einem Druck von ca. 100 bar in den Verdampfer befördert. Das Funktionsprinzip dieses Verdampfers ist in Abbildung 3.14 wiedergegeben.

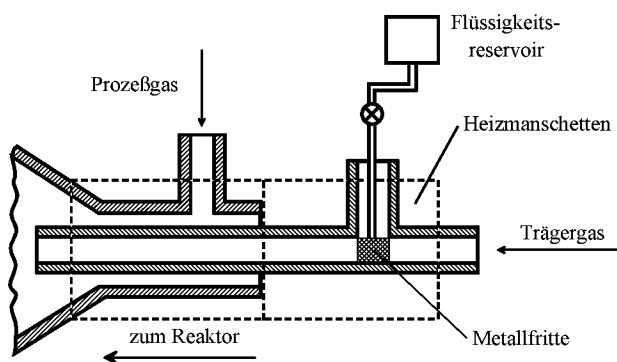


Abbildung 3.14: Verdampferkopf des ATMI LDS-300B. Die Precursorlösung wird in eine beheizte Metallfritte gespritzt, der entstehende Dampf von einem Trägergasstrom in den Reaktor transportiert. Nach [29].

In dem Verdampferkopf, der üblicherweise direkt am Reaktoreinlaß montiert wird, trifft die unter hohem Druck stehende Flüssigkeit auf eine Metallfritte, deren Temperatur geringfügig über der Verdampfungstemperatur der Lösung, bzw. ihrer am wenigsten flüchtigen Komponente liegen muß. Die Einstellung dieser Temperatur ist relativ kritisch, da einerseits eine vollständige Verdampfung aller Komponenten der Lösung gewährleistet sein muß, andererseits aber noch keine Zersetzung der flüchtigeren Bestandteile auftreten darf. Aus diesem Grund muß die Metallfritte eine ausreichend hohe Wärmekapazität besitzen, anderenfalls würde sie durch den auftreffenden Precursor abgekühlt. Dadurch unverdampft gebliebene Rückstände würden dann in den Arbeitspausen pyrolysiert, was auf Dauer zu einer Verstopfung der Fritte führt.

Da ein Anbrennen von Precursorrückständen in der Praxis nie ganz ausgeschlossen werden kann, ist die Möglichkeit der Spülung der Fritte mit reinem Lösungsmittel vorgesehen. ATMI gibt für die Metallfritte eine Standzeit von über 200 Runs an, derartige Werte wurden allerdings bei der im IFF installierten Anlage bei weitem noch nicht

erreicht. Das ATMI LDS-300B wird von zahlreichen Arbeitsgruppen zur Herstellung der verschiedensten Materialien eingesetzt [28], [80]-[82]. Eine komplette Anlage, wie sie von Kang et al. [81] zur Abscheidung von BST verwendet wird, ist in Abbildung 3.15 dargestellt.

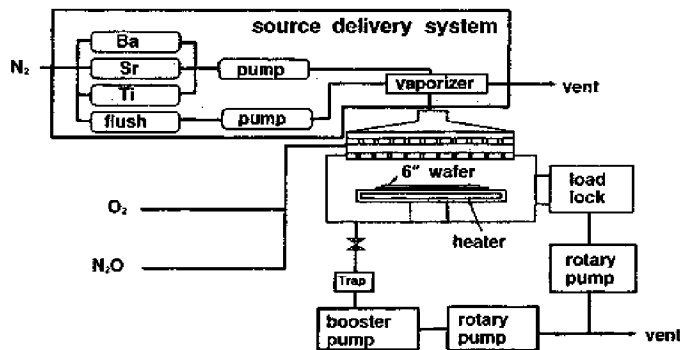


Abbildung 3.15: Showerhead-Vertikalreaktor mit Liquid Delivery System [81].

Nach einem ähnlichen Prinzip arbeitet das *Direct Liquid Injection Subsystem DLI-25C* von MKS Instruments. Anstelle der Metallfritte wird hier ein Stapel aus bis zu 99 Edelstahlscheiben als Verdampferelement eingesetzt (vgl. Abbildung 3.16). Im Zentrum des Scheibenstapels wird die Precursurlösung eingeleitet, sie breitet sich in radialer Richtung zwischen den beheizten Scheiben aus und verdampft dabei, so daß der Dampf an der Peripherie des Scheibenstapels austritt. Um einen einfachen Abtransport des Dampfes zu ermöglichen, ist jede zweite Scheibe mit einem überstehenden perforierten Rand versehen, der von einem Trägergas durchspült wird. Der Verdampfer besitzt zwei Ausgänge, so daß der Precursordampf wahlweise in den Reaktor oder direkt in die Abluft geleitet werden kann.

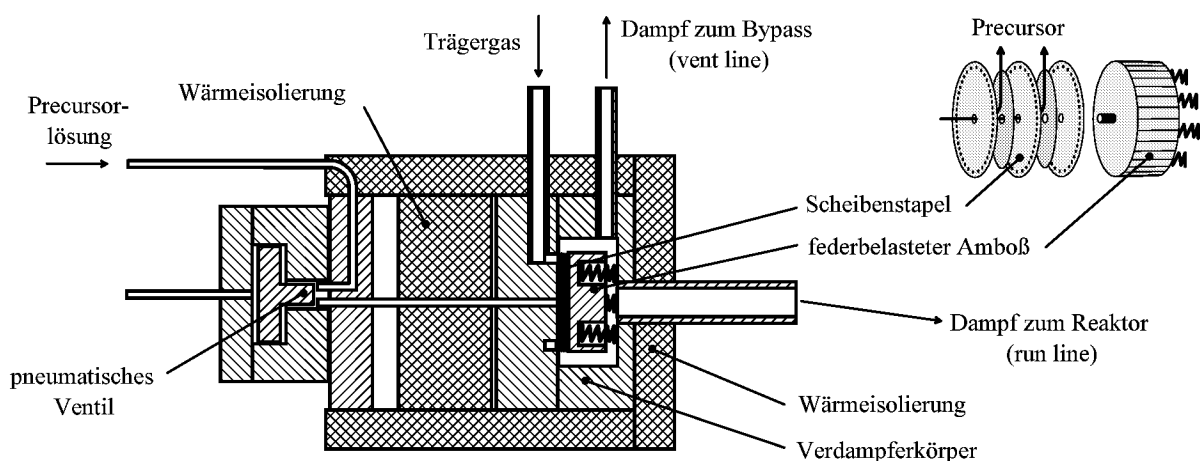


Abbildung 3.16: Verdampfer des MKS DLI-25C. Der Scheibenstapel besteht aus bis zu 99 Edelstahlfolien, zwischen denen die Flüssigkeit durchgedrückt wird. Nach [73] und [30].

Die Scheiben werden von einem federbelasteten Amboß zusammengepreßt. Federkonstante und Anzahl der Verdampferscheiben werden vom Hersteller in Abhängigkeit von Siedepunkt und Viskosität des Lösungsmittels ausgewählt. Vernachlässigt man die Ausdehnung des Scheibenstapels durch die durchgedrückte Lösung, so ergibt sich eine genau definierte Kraft, welche dem von einer Pumpe erzeugten Flüssigkeitsdruck (5-10 bar) entgegenwirkt. Auf diese Weise soll ein sehr konstanter Durchfluß gewährleistet sein, da der Gegendruck nicht vom Verschmutzungsgrad des Verdampferelementes abhängt.

Das DLI-25C wurde in der Vergangenheit vor allem zur Abscheidung von Metallen eingesetzt [83][84][85]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde seine Eignung zur Abscheidung von Perowskiten untersucht, die Ergebnisse werden in Kapitel 5.4 vorgestellt.

Da sich bei allen Flash-Verdampfern früher oder später Verunreinigungen im Verdampferelement festsetzen, wurden Konzepte entwickelt, um die Precursoren berührungslos zu verdampfen. Erhöht man durch Vernebeln die effektive Oberfläche der Precursorlösung, kann diese zur Verdampfung einfach in einem heißen Gasstrom eingeleitet werden.

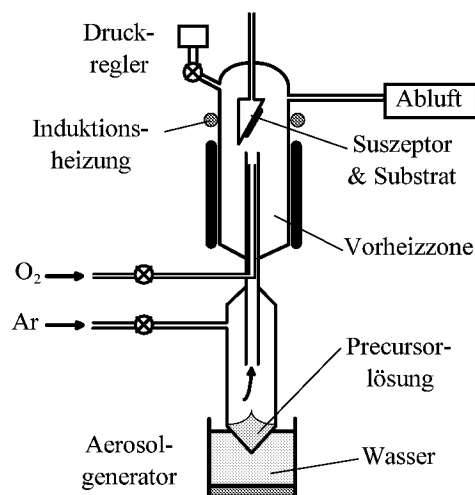


Abbildung 3.17: MOCVD-Reaktor von Weiss et al. [86]. Der Precursor wird in einem Ultraschallbad zerstäubt, das Aerosol verdampft im Trägergasstrom.

Eine nach diesem Prinzip arbeitende MOCVD-Anlage wurde u.a. 1993 von Weiss et al. beschrieben [86][87] und zur Herstellung von Hochtemperatur-Supraleitern eingesetzt. Der Aufbau dieses MOCVD-Reaktors ist in Abbildung 3.17 schematisch dargestellt. Die Precursorlösung befindet sich in einem Gefäß, welches in ein Ultraschallbad eintaucht. Durch die Schallwellen wird die Flüssigkeit in Resonanz versetzt, so daß sich in der Mitte des Gefäßes eine Flüssigkeitssäule (Geysir) bildet. Von der Spitze dieser Flüssigkeitssäule lösen sich kleine Tröpfchen ab, die mit einem Trägergasstrom in den Reaktor transportiert werden. Der mittlere Durchmesser D der Tröpfchen ist über eine

Proportionalitätskonstante mit der Kapillarwellenlänge λ_c an der Flüssigkeitsoberfläche verknüpft:

$$D = \alpha \lambda_c \quad \text{mit} \quad \alpha = \text{const.} \quad (3.21)$$

Nach Kelvin [88] kann die Kapillarwellenlänge ausgedrückt werden durch

$$\lambda_c = \sqrt[3]{\frac{8\pi\sigma}{\rho f^2}}, \quad (3.22)$$

dabei bezeichnet σ die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, ρ seine Dichte und f die Anregungsfrequenz. Die Konstante α kann experimentell bestimmt werden, für einen Aufbau gemäß Abbildung 3.17 gilt in der Nähe seiner Resonanzfrequenz $\alpha \approx 0,34$ [89]. Für Wasser ergibt sich damit bei einer Anregungsfrequenz von 800 kHz eine mittlere Tröpfchengröße von 4 μm . Die in Gleichung (3.21) beschriebene Frequenzabhängigkeit führt zusätzlich zu einer sehr schmalen Normalverteilung von Tröpfchengröße und -häufigkeit.

Die Anzahl der produzierten Tröpfchen, und damit auch der Flüssigkeitsstrom, hängt von der Füllhöhe des Behälters, der Ultraschalleistung und von dem Verhältnis $p_{\text{vap}}/\sigma\eta$ ab. p_{vap} ist der Dampfdruck der Flüssigkeit, η ihre dynamische Viskosität. Um eine gleichmäßige Precursorzufuhr zu gewährleisten, muß daher bei dieser Anordnung auf konstanten Füllstand des Gefäßes geachtet werden.

Zur Vernebelung der Precursorlösung kann statt des Ultraschallbades auch eine Düse eingesetzt werden [90][92]. Dies hat den Vorteil, daß in die Düse ein genau definierter Flüssigkeitsstrom eingeprägt werden kann, der dann durch einen Massenflußregler (mass flow controller, MFC) oder eine Pumpe konstant gehalten wird. Schwankungen in der Precursorzufuhr können so vermieden werden. Ein derartiges Verdampfersystem wird an der im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten MOCVD-Versuchsanlage eingesetzt, es wird in Kapitel 5.2 noch näher beschrieben.

Ein kommerzielles Gerät, das mit berührungsloser Verdampfung arbeitet, ist das *JIPELEC INJECT*. Dieses Gerät basiert auf dem Injection-CVD-Verfahren, welches am INPG in Grenoble entwickelt wurde [93][94]. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Verfahren wird hier kein kontinuierliches Aerosol erzeugt, sondern diskrete Tröpfchen. In Abbildung 3.18 ist ein Foto einer Injektorbaugruppe wiedergegeben. Die Precursorlösung befindet sich in der Glasflasche, in der mit einem Inertgas (N_2) ein Druck von 1,5 bar erzeugt wird. Wenn nun das im unteren Teil des Fotos abgebildete Magnetventil computergesteuert für einige Millisekunden geöffnet wird, tritt ein einzelner Precursortropfen mit relativ gut reproduzierbarem Volumen aus. Dieser Tropfen wird nun in einen heißen Trägergasstrom geleitet, in dem er berührungslos verdampft.

Als Injektorventile werden modifizierte Dieseleinspritzdüsen verwendet. Die Öffnungszeit beträgt 2 – 10 ms, die Injektionsfrequenz liegt zwischen 0,1 Hz und 50 Hz.

Durch die Volumenexpansion bei der Verdampfung der diskreten Tröpfchen steigt der Reaktordruck jedesmal kurzfristig an. Dies lässt sich vermeiden, indem die Schaltfrequenz ausreichend hoch gewählt oder dem Reaktor ein weiteres Volumen als Impulsdämpfer vorgeschaltet wird.

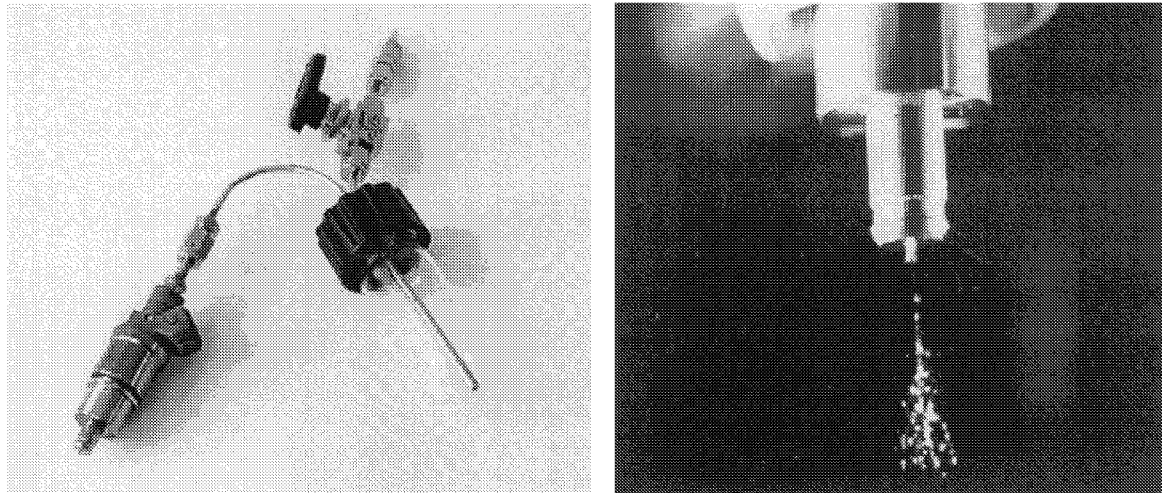


Abbildung 3.18: Links Injektorventil mit hermetisch abgeschlossenem Precursorbehälter, rechts eingespritzte Tröpfchen. Aus [95].

Durch Einsatz mehrerer Injektoren an einem Reaktor kann das Materialsystem in situ gewechselt werden. Auf diese Weise können Heterostrukturen gewachsen werden [95], ebenso wäre eine in situ-Mischung mehrerer Precursoren zur Variation der Schichtstöchiometrie denkbar.

Das *JIPELEC INJECT*-System wird inzwischen von der Firma AIXTRON unter dem Markennamen *TriJet* vertrieben.

4. Probenvorbereitung und Charakterisierungsmethoden

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Dünnschichtproben wurden auf 25,4 x 25,4 mm² großen Substraten abgeschieden. Diese Substrate wurden durch Zersägen von handelsüblichen 4"- oder 6"-Wafern hergestellt. Da die Waferstücke im MOCVD-Reaktor in eine Vertiefung des Suszeptors eingepaßt werden, muß dieses Maß sehr exakt eingehalten werden. Um zu kleine Substrate herum entstände ein Spalt, der zu Verwirbelungen des Gasstromes und damit zu inhomogenen Schichten führen würde. Zu große Substrate hingegen würden im Suszeptor unter Spannung stehen, wodurch die thermische Ankopplung der Probenunterseite beeinträchtigt wird.

Insgesamt wurden vier verschiedene Substrattypen verwendet: reines Silizium, oxidiertes Silizium sowie platinierter Wafer mit zwei unterschiedlichen Haftvermittlerschichten. Der genaue Aufbau dieser Substrate ist in Tabelle 4.1 zusammengefaßt. Die Pt/Zr/SiO₂/Si-Wafer wurden am IWE-II der RWTH Aachen hergestellt, die anderen drei Typen wurden fertig gekauft.

Aufbau	Stöchiometriebestimmung durch XRF	Elektrische Charakterisierung
Si	möglich	nicht möglich
400 nm SiO ₂ / Si	möglich	nicht möglich
150 nm Pt / 10 nm TiO ₂ / 400 nm SiO ₂ / Si	nicht möglich	möglich
100 nm Pt / 10 nm Zr / 400 nm SiO ₂ / Si	möglich	möglich

Tabelle 4.1: Übersicht über die verwendeten Substrate

Die hergestellten Proben sollten idealerweise sowohl bezüglich ihrer Zusammensetzung (mittels XRF, vgl. dazu Kapitel 4.2) als auch auf ihre elektrischen Eigenschaften hin untersucht werden. Dies ist jedoch nur bei den platinieren Substraten mit Zirkon-Haftschiicht möglich. Da diese Wafer für die vorliegende Arbeit erst relativ spät verfügbar waren, wurden die meisten Proben doppelt hergestellt: einmal auf Si oder SiO₂/Si, und ein zweites Mal auf Pt/TiO₂/SiO₂/Si.

4.1. Vorbereitung der Proben

Zum Sägen werden die Wafer mit einem Schutzlack überzogen, der anschließend wieder entfernt werden muß. Dazu werden die Waferstücke zunächst für drei Minuten im Ultraschallbad in leicht erwärmtem Aceton gesäubert und anschließend für weitere drei Minuten in ca. 70 °C heißem Isopropanol nachbehandelt. Bei den platinbeschichteten Wafern darf die Ultraschalleistung nicht zu hoch sein, um eine Delamination der Platinschicht zu vermeiden. Die gereinigten Substrate werden mit Stickstoff trockengeblasen und dann zur Probenherstellung verwendet.

Abbildung 4.1 zeigt die typische Anordnung zur Ermittlung der elektrischen Kenngrößen des Materials. Die Platinschicht des Wafers bildet die Rückelektrode (Bottomelektrode) für die elektrische Charakterisierung. Um diese kontaktieren zu können, wird an den abgeschiedenen Dünnschichtproben eine Kante mit einer $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ -Lösung freigeätzt. Auf die abgeschiedene Keramik wird eine weitere Platinschicht aufgesputtert oder aufgedampft, die mit einem Photolithographieverfahren (lift off-Prozeß) so strukturiert wird, daß sich runde Platinkontakte mit Flächen von $0,008$ bis $1,00 \text{ mm}^2$ ergeben. Diese Kontakte bilden die Meßelektroden (Topelektrode) der einzelnen Probenkondensatoren. Da ihre Ausdehnung sehr groß ist in Relation zur Schichtdicke, können die Kondensatoren als ideale Plattenkondensatoren angesehen werden. Aus dem gleichen Grund kann die koplanare Kopplung zwischen den einzelnen Kondensatoren vernachlässigt werden.

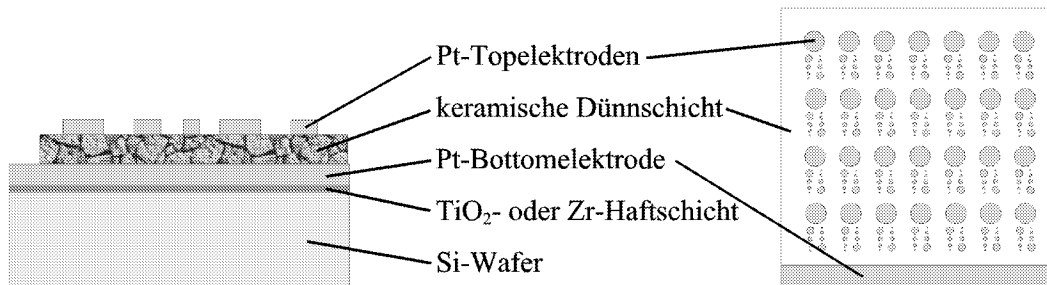


Abbildung 4.1: Links: Schematischer Querschnitt einer Probe mit Kontakten zur elektrischen Charakterisierung, rechts: Aufsicht.

Nach dem Aufsputtern der Topelektroden wurden die Proben in einer RTA-Anlage (RTA=rapid thermal annealing) zunächst in Sauerstoffatmosphäre für 3 Minuten auf 600°C erhitzt und anschließend unter Stickstoff bei 550°C 30 Minuten lang nachgeglüht. Durch diese Behandlung läßt sich die Anzahl der kurzgeschlossenen Kondensatoren reduzieren. Bei bleihaltigen Schichten, wie z.B. PbTiO_3 oder $(\text{Pb},\text{Ba})\text{TiO}_3$ kann die Ausbeute auf diese Weise um bis zu 50% erhöht werden [48]. Die Effekte, die zu diesem Heilungsprozeß führen, sind bisher noch nicht verstanden.

4.2. Analyse-Methoden

Bevor die hergestellten Dünnschichten mit Topelektroden versehen wurden, wurden die Schichtdicke bestimmt sowie die Vollständigkeit der Kristallisation und die Zusammensetzung analysiert. Die hierzu verwendeten Methoden werden im Folgenden kurz beschrieben.

4.2.1. Röntgendiffraktometrie (XRD)

Zur Untersuchung der Kristallstruktur von kristallinen und teilkristallinen Dünnschichten wurde die Röntgendiffraktometrie (x-ray diffraction, XRD) eingesetzt. Mit

dieser Methode kann der Abstand d der Netzebenen des Kristallgitters ermittelt werden. Anhand der Gitterparameter können durch Vergleich mit einer Referenzdatenbank (JCPDS, [103]) die einzelnen Phasen der Keramik identifiziert werden.

Nach Bragg kann die Beugung der Röntgenstrahlung am Festkörper aufgrund der Periodizität der Elektronenladungsverteilung als Reflexion an Atomebenen betrachtet werden [104]. Zwischen zwei parallelen Teilstrahlen ergibt sich konstruktive Interferenz, wenn deren Gangunterschied $2d \cdot \sin\theta$ ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ der verwendeten Röntgenstrahlung ist. Daraus ergibt sich die Bragg-Gleichung:

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda \Rightarrow d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}. \quad (4.1)$$

Diese Gleichung findet ihre praktische Anwendung bei den sogenannten θ - 2θ -Scans (Bragg-Brentano-Geometrie). Hier wird die Probe relativ zum einfallenden Strahl um den Winkel θ gedreht, während der Detektor den Winkel 2θ beschreibt. Nach jedem Schritt mißt der Detektor die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung, womit sich ein winkelaufgelöstes Diffraktogramm ergibt. Aus der Winkelposition der Maxima („Peaks“) und der Wellenlänge kann nun über die Bragg-Gleichung (4.1) der Netzebenenabstand d_{hkl} ermittelt werden, aus dem sich bei bekannter Miller-Indizierung (hkl) die Gitterkonstanten des Kristalls berechnen lassen. Für orthorhombische Kristalle gilt

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (4.2)$$

wobei a, b, c die drei Gitterkonstanten und h, k, l die Miller'schen Indizes beschreiben. Außerdem läßt sich aus der Halbwertsbreite $\beta(\theta)$ (in Bogenmaß!) der Reflexe mit Hilfe der Scherrer-Formel

$$d_k = \frac{K\lambda}{\beta(\theta)\cos\theta} \quad \text{mit} \quad K \approx 0,94 \quad (4.3)$$

die mittlere Korngröße d_k berechnen.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde ein Philips *X'Pert MRD* mit einer Kupferröhre und einem Graphitmonochromator verwendet. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung beträgt hierbei $\lambda_{Cu-K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$. Um den (200)-Peak der Silizium-Substrate, der hier relativ stark ist, da der Monochromator die $\lambda/2$ -Beiträge nicht ausschließt, zu unterdrücken, wurden alle Proben unter einem Offset von $\Delta\theta = 3^\circ$ gemessen. Die Darstellung der Meßkurven erfolgt in dieser Arbeit stets in linearem Maßstab.

4.2.2. Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF)

Schichtdicke und -zusammensetzung wurden mit Hilfe der sequentiellen Röntgenfluoreszenzanalyse (x-ray fluorescence spectroscopy, XRF) und der Rutherford-Rück-

streuungsspektroskopie (Rutherford backscattering spectroscopy, RBS) ermittelt. Von diesen beiden Verfahren liefert die Röntgenfluoreszenzanalyse die exakteren Ergebnisse. Sie liefert jedoch nur relative Daten, deren Auswertung präzise Kalibrierstandards erfordert.

Wenn man Atome mit hochenergetischen Röntgen-Photonen anregt, werden Elektronen in Form von Photoelektronen aus den inneren Elektronenschalen herausgeschlagen. Die so entstandenen Elektronenleerstellen werden von Elektronen aus den äußeren Schalen unter Abgabe der Überschussenergie in Form von Sekundär-Röntgenphotonen ersetzt. Dieses Phänomen ist als „Röntgenfluoreszenz“ bekannt. Die Energie $E = h \cdot c / \lambda$ der emittierten Fluoreszenzphotonen ist charakteristisch für das entsprechende Element.

Durch Beugung an einen Analysatorkristall kann nun die spektrale Verteilung der Sekundärphotonen ermittelt werden, aus der sich durch Vergleich mit kalibrierten Standardproben die Konzentration der jeweiligen Elemente in der Schicht berechnen läßt. Die Massenbelegung m^E/A eines einzelnen Elements E ergibt sich aus

$$\frac{m^E}{A} = k_{St}^E \cdot I_N^E, \quad (4.4)$$

wobei I_N^E die Zählrate, k_{St}^E eine von den Standardproben abgeleitete Proportionalitätskonstante und A die Probenfläche ist. Nach Division durch die relative Atommasse ergibt sich die Menge jedes einzelnen Elements in Mol pro Flächeneinheit.

Die theoretische Elementdichte ρ_{theo}^E ist definiert als Masse des jeweiligen Elementes dividiert durch das Volumen der Elementarzelle:

$$\rho_{theo}^E = \frac{M^E}{N_A \cdot (V^{1/3})^3}. \quad (4.5)$$

M^E ist die Molmasse des Elementes E , $N_A = 6,02205 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ bezeichnet die Avogadro-Konstante und $V^{1/3}$ die mittlere Gitterkonstante der Elementarzelle. Mit Hilfe dieser theoretischen Elementdichte kann nun aus den Massenbelegungen der einzelnen Elemente die Probendicke ermittelt werden:

$$d = \frac{\sum \frac{m^E}{A}}{\sum \rho_{theo}^E}. \quad (4.6)$$

Bei Proben, die in ihrer Zusammensetzung oder Kristallstruktur stark von den Kalibrierstandards abweichen, müssen die ρ_{theo}^E über Korrekturfaktoren angepaßt werden [105].

Das verwendete XRF-Gerät ist ein Rigaku *S/MAX 3080* mit Rhodium-Röhre, gesteuert von einer DEC *PDP-11/73*. Dieses Gerät erlaubt den Nachweis der Elemente F bis U, d.h. Ordnungszahl 9 bis 92. Leichtere Elemente, d.h. H bis O, können nicht erfaßt werden.

4.2.3. Rutherford-Rückstreu-spektroskopie (RBS)

Da die XRF erst relativ spät zur Charakterisierung der hergestellten Schichten zur Verfügung stand, wurde ein großer Teil der Proben mittels RBS analysiert. Bei diesem Verfahren wird die Probe mit hochenergetischen Helium-Ionen aus einem Tandetron-Beschleuniger bestrahlt. Die Energie der rückgestreuten Ionen wird mit einem Silizium-detektor erfaßt.

Wird ein einfallendes Ion der Masse m und Energie E_0 an einem Atomkern der Masse M elastisch gestreut, so besitzt es danach die Energie $E_1 = k \cdot E_0$. Die Konstante k wird als kinematischer Faktor bezeichnet und ergibt sich für einen elastischen Zweikörperstoß zu:

$$k = \frac{E_1}{E_0} = \left(\frac{\cos \Theta + \sqrt{\left(\frac{M}{m}\right)^2 - \sin^2 \Theta}}{1 + \frac{M}{m}} \right)^2 \quad (4.7)$$

Dabei bezeichnet Θ den Winkel, unter dem das Ion gestreut wird. Er ist durch den apparativen Aufbau vorgegeben. Bei genau in die Einfallsrichtung rückgestreuten Ionen ist $\Theta = 180^\circ$. Tritt der Stoß nicht an der Oberfläche des Festkörpers auf, sondern in der Tiefe x , so verliert das rückgestreute Ion zusätzlich Energie, was sich durch die folgende empirische Näherung darstellen läßt:

$$\Delta E = [S] \cdot x. \quad (4.8)$$

Der von der Energie und Geometrie abhängige Energieverlustfaktor $[S]$ ist in Tabellenwerken zu finden [106]. Mit Hilfe der Gleichungen (4.7) und (4.8) kann man vom gemessenen Energiespektrum auf die Tiefenverteilung der Elemente schließen.

Zur Auswertung der gemessenen Spektren wird durch eine Computersimulation der gemessene Energieverlauf nachgebildet (vgl. Abbildung 4.2). Durch Vergleich von Messung und Simulation kann nun die Zusammensetzung der Probe als Tiefenprofil ermittelt werden. Die Genauigkeit der Ergebnisse hängt somit zu einem großen Teil von der Präzision der Auswertung ab. Probleme bereiten hier vor allem Proben mit hoher Oberflächenrauheit, da in diesem Fall die Spektren verschmieren. Auch überlappende Energiebänder (z.B. Ba-Pt oder Pb-Pt) erschweren die Simulation.

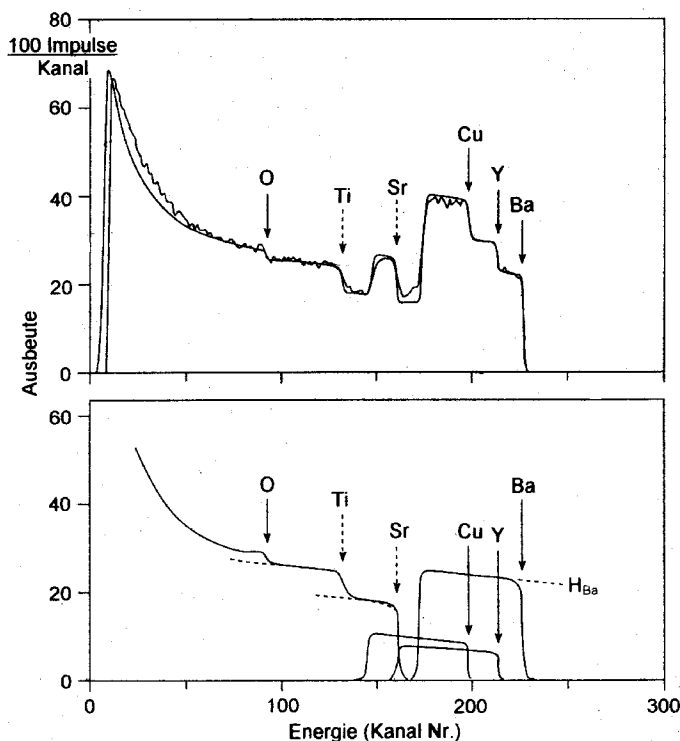


Abbildung 4.2: RBS-Spektrum für die Streuung von 2,5 MeV He^{++} -Ionen an einem supraleitenden $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Film. Oben: gemessenes Spektrum und numerische Simulation (glatte Kurve). Unten: Energieverläufe der einzelnen Komponenten. Deutlich erkennbar sind die Überlappungen, z.B. zwischen Sr und Cu. Aus [107].

4.2.4. Sonstige Methoden

Da die aus den theoretischen Dichten und Massenbelegungen der einzelnen Elemente ermittelte Schichtdicke lediglich eine Näherung darstellt, wurden die auf platinieren Wafern abgeschiedenen Schichten zusätzlich mit einem Veeco *Dektak*³-Tiefenprofilometer vermessen. Dieses Gerät tastet die Oberfläche mechanisch mit einer Nadel ab und zeichnet Höhenänderungen mit einer Auflösung von 1 Å auf. Durch Messung der beim Freiätzen der Rückelektrode entstandenen Kante lässt sich so die Dicke der Keramikschicht ermitteln. Die erreichbare Genauigkeit hängt jedoch stark von der Rauheit der Probe ab und liegt bei den untersuchten Schichten im Bereich von 5 nm.

Die Morphologie der Dünnschichten wurde durch Untersuchungen der Oberfläche und des Probenquerschnittes im Rasterelektronenmikroskop (scanning electron microscope, SEM) analysiert. Die verwendeten Geräte (Zeiss *Gemini* 982 und Hitachi *S-4100*) besitzen Feldemissionskathoden und erreichen daher bereits bei sehr niedrigen Spannungen hohe Auflösungen. Durch die resultierenden kleinen Strahlströme hält sich die elektrostatische Aufladung der Probe in Grenzen, was es ermöglicht, isolierende Dünnschichten direkt zu untersuchen, ohne vorher eine leitfähige Bedampfung aufbringen zu müssen.

Untersuchungen der Oberflächenbeschaffenheit und Messungen der Rauheit wurden mit einem Rasterkraftmikroskop (atomic force microscope, AFM) durchgeführt. Das verwendete *NanoScope Multimode* von Digital Instruments wurde im „tapping mode“

betrieben, d.h. die Meßspitze wurde in Schwingungen versetzt, deren Amplitude und Phase von der Probentopographie moduliert werden.

4.3. Elektrische Charakterisierung

4.3.1. Dielektrizitätskonstante und Verlustwinkel

Zur Bestimmung der Dielektrizitätszahl ϵ_r und des Verlustwinkels $\tan \delta$ wurde die Kapazität der Dünnschichtproben in Abhängigkeit einer Bias-Spannung gemessen. Hierzu wird eine LCR-Meßbrücke vom Typ HP4284A [108] verwendet.

Die Admittanzmessung erfolgt in Vierleitertechnik, womit Phasenfehler durch die Zuleitungen zur Probe vermieden werden können. In Abbildung 4.3 ist dieses Meßprinzip dargestellt. Die Meßspannung hat eine Amplitude von $U_m = 50$ mV, die Frequenz kann zwischen 20 Hz und 1 MHz variiert werden. Der Meßspannung überlagert ist die Biasspannung U_{bias} , mit der die an der Keramik anliegende Feldstärke vorgegeben wird. Zur Strommessung wird der Spannungsabfall an dem Shuntwiderstand R_s ermittelt und durch einen entgegengesetzt gerichteten Kompensationsstrom auf Null gebracht. Aus Betrag und Phase von Meßspannung und Kompensationsstrom kann nun die komplexe Admittanz bzw. Impedanz berechnet werden.

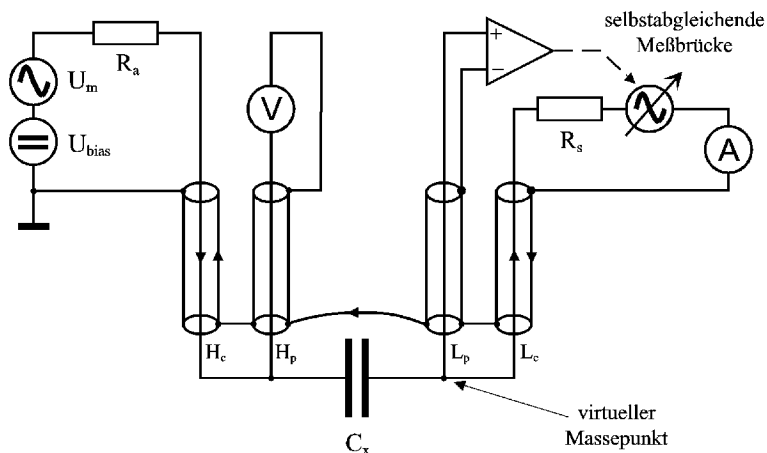


Abbildung 4.3: Funktionsprinzip der selbstabgleichenden LCR-Meßbrücke HP4284A. C_x stellt die Kapazität der zu messenden Probe dar.

Die Meßleitungen H_p und L_p sind stromlos, ihre Impedanz kann daher nicht zu Meßfehlern führen. Um eine induktive Kopplung der stromdurchflossenen Leiter H_c und L_c zu vermeiden, fließen die Meßströme jeweils durch Innen- und Außenleiter der Koaxialkabel. So heben sich die induzierten Magnetfelder gegenseitig auf.

Die laterale Ausdehnung der Probenkondensatoren liegt mehrere Größenordnungen über der Schichtdicke. Aus diesem Grund können die Proben als Plattenkondensatoren betrachtet werden, die relative Permittivität ϵ_r errechnet sich dann aus

$$\varepsilon_r = \frac{C_p \cdot d}{\varepsilon_0 \cdot A}, \quad (4.9)$$

hier bezeichnet C_p die gemessene Kapazität, d die Dicke und A die Fläche der Probe. $\varepsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$ ist die Dielektrizitätskonstante des Vakuums.

Der Verlustfaktor $\tan \delta$ bzw. D ist definiert als

$$\tan \delta = \frac{X_{C_p}}{R_p} = \frac{1}{2\pi f C_p R_p} = \frac{\text{Im}(\underline{\varepsilon}_r)}{\text{Re}(\underline{\varepsilon}_r)} = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'}. \quad (4.10)$$

X_{C_p} ist die Impedanz der Kapazität C_p bei der Meßfrequenz f . R_p bezeichnet einen Parallelwiderstand zur Probenkapazität C_p , der die Verluste repräsentiert. Diese Verluste werden in der komplexen Dielektrizitätszahl $\underline{\varepsilon}_r$ berücksichtigt:

$$\underline{\varepsilon}_r = \varepsilon_r' + j\varepsilon_r'' = \frac{d}{\varepsilon_0 \cdot A} \left(C_p + \frac{1}{2\pi f \cdot R_p} \right). \quad (4.11)$$

4.3.2. Ferroelektrische Hysterese

Die ferroelektrische Hysteresekurve erhält man, indem man die Polarisation über der Feldstärke oder der Spannung aufträgt. Zu diesem Zweck wird an die Probe eine Dreiecksspannung angelegt und die verschobene Ladung gemessen. Die Polarisation läßt sich entweder direkt durch Integration der Stromantwort ermitteln:

$$P \propto \int Idt \quad (\text{Feedback-Methode}), \quad (4.12)$$

oder durch Messung der über einem Reihenkondensator abfallenden Spannung U_s :

$$P \propto C U_s \quad (\text{Sawyer-Tower-Methode}). \quad (4.13)$$

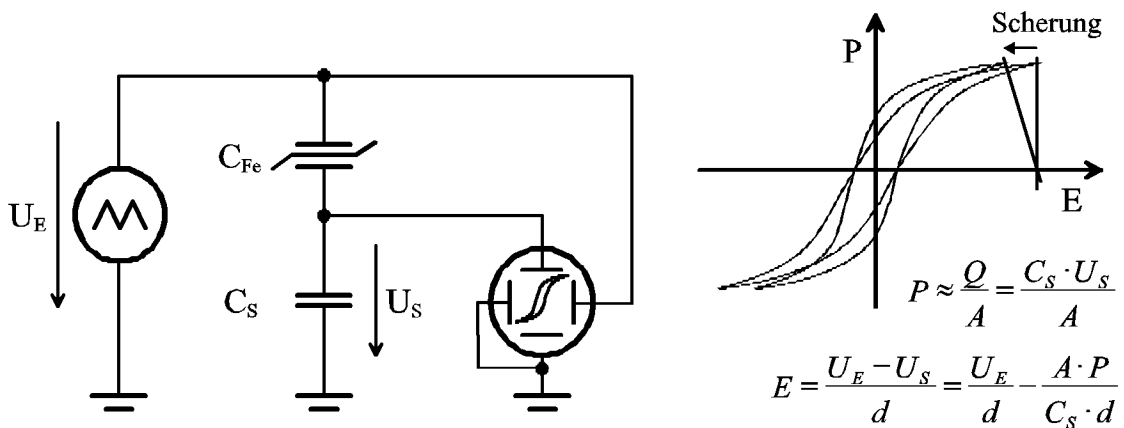


Abbildung 4.4: Sawyer-Tower-Verfahren. Der Einfachheit halber wird meist die Generatorspannung U_E an die X-Achse gelegt, richtig wäre jedoch die an der Probe abfallende Spannung $U_{Fe} = U_E - U_S$. Aus [110].

Der klassische Sawyer-Tower-Meßaufbau [109] ist in Abbildung 4.4 skizziert. Die gemessene Hysteresekurve kann hier direkt auf einem Oszilloskop betrachtet werden, allerdings ergibt sich durch den Spannungsabfall U_S am Integrationskondensator ein systematischer Fehler. Wenn der Integrationskondensator hinreichend groß ist, kann dieser Fehler jedoch vernachlässigt werden.

Da sich beim klassischen Sawyer-Tower-Verfahren, aufgrund von Leckströmen, parasitären Leitungskapazitäten und Nichtlinearitäten im Dielektrikum des Integrationskondensators, noch weitere Fehlerquellen ergeben, ist man in letzter Zeit dazu übergegangen, die Stromantwort der Probe direkt zu messen und daraus die Polarisation zu berechnen. Dieses Verfahren wird als Feedback- oder Virtual Ground-Methode bezeichnet. Kleine Ströme erfaßt man über einen Operationsverstärker in Transimpedanzschaltung, bei höheren Strömen, etwa ab 10 mA, mißt man den Spannungsabfall über einem Shunt. Die Integration erfolgt üblicherweise numerisch durch einen Mikroprozessor. Das Meßprinzip ist in Abbildung 4.5 wiedergegeben. Mit der Feedback-Methode lassen sich genauere Ergebnisse erzielen als mit dem Sawyer-Tower-Verfahren, die mögliche Meßfrequenz ist jedoch üblicherweise geringer [110].

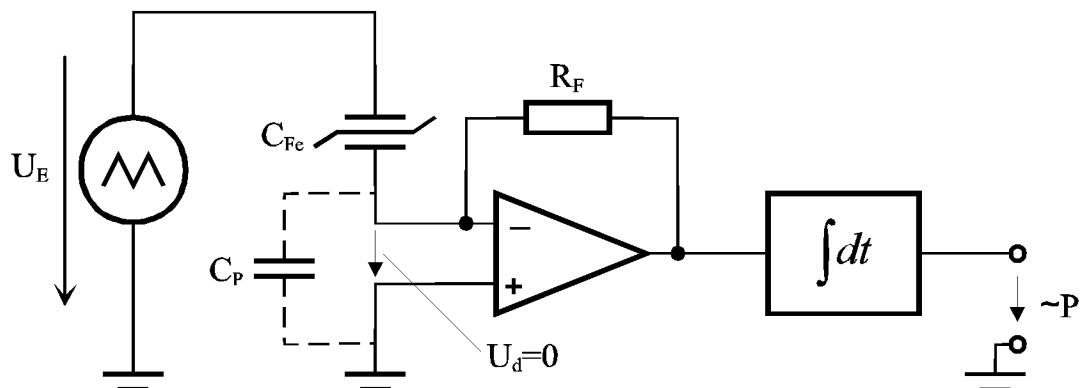


Abbildung 4.5: Direkte Integration der Stromantwort. Aus [110].

Zur Aufnahme der Hysteresekurven wurde ein aixACCT TF Analyzer 2000 mit FE-Kopf verwendet. Dieses Gerät arbeitet nach dem Feedback-Verfahren.

4.3.3. Bestimmung der Leckströme

Um eine sinnvolle Interpretation der $C(U)$ - oder $P(U)$ -Kurven zu ermöglichen, ist es erforderlich, die Größenordnung der durch die Probe fließenden Leckströme zu kennen. Zur Messung des Leckstromes wird die Probe mit einem Spannungssprung beaufschlagt, die resultierenden Stromantwort wird aufgezeichnet. Die Darstellung des Stromes I bzw. der Stromdichte J erfolgt meist in logarithmischem Maßstab, da mehrere Dekaden abgedeckt werden. In Abbildung 4.6 ist der typische zeitliche Verlauf einer solchen Leckstromkurve wiedergegeben. Oft werden Leckstrom oder Leckstromdichte in Abhängigkeit von der Feldstärke aufgetragen. Hierzu wird die angelegte Spannung

schrittweise erhöht und der nach einer bestimmten Zeit fließende Strom gemessen. Die Wartezeit muß so gewählt werden, daß der Relaxationsanteil des Ladestromes weitgehend abgeklungen ist, der Degradationsbereich jedoch noch nicht erreicht wird.

Für Leckstrommessungen stehen am IFF und am IWE-II der RWTH Aachen verschiedene Meßplätze zur Verfügung, die unterschiedliche Zeit- und Temperaturbereiche abdecken. Der größte Teil der Messungen wurde mit einem Keithley Model 617 durchgeführt. Dieses programmierbare Elektrometer verfügt über eine eingebaute Präzisionsspannungsquelle und kann Ströme bis ca. 50 fA auflösen [111]. Die an die Probe angelegte Spannung wurde in 250 mV-Schritten erhöht, jeweils nach 1, 2, 3, 6, 10, 15 und 25 Sekunden wurde die resultierende Stromantwort gemessen.

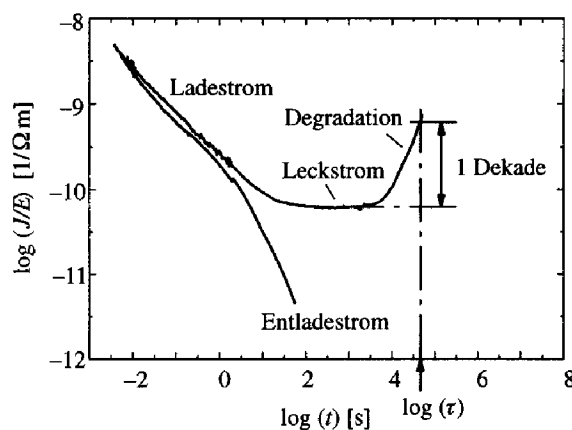


Abbildung 4.6: Typischer Verlauf des Lade- und Entladestromes einer SrTiO_3 -Dünnschicht. τ bezeichnet die charakteristische Lebensdauer der Probe. Nach Dietz [44].

Anhand der Feld- und Temperaturabhängigkeit des Leckstromes können Rückschlüsse auf die in der Probe wirkenden Leckstrommechanismen gezogen werden. Dies ist jedoch nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit, weshalb die Größe der Leckstromdichte nur als allgemeines Vergleichskriterium zur Beurteilung der Schichtqualität verwendet wird. Detaillierte Untersuchungen der Leck- und Relaxationströme in elektrokeramischen Dünnschichten finden sich z.B. in den Arbeiten von Dietz [44] und Schumacher [112].

5. Anlagenbeschreibung und Versuchsdurchführung

Ein wesentlicher Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit lag in der Entwicklung und dem Aufbau einer kompletten MOCVD-Versuchsanlage. Diese Anlage soll zum einen dazu dienen, unterschiedliche Methoden der Precursorzuführung und –verdampfung im Hinblick auf ihre Eignung zur Abscheidung elektrokeramischer Dünnschichten zu untersuchen, zum anderen aber auch die routinemäßige Herstellung verschiedenster Proben zur institutsinternen Verwendung ermöglichen. Um diesen Ansprüchen zu genügen, mußte die Anlage möglichst flexibel aufgebaut und trotzdem nahezu vollständig automatisiert werden. Zur Herstellung von Schichten nach vorgegebenen Abscheideparametern muß der Reaktor nur noch von Hand beladen und evakuiert werden, der eigentliche Abscheidevorgang läuft dann automatisch ohne notwendige Interaktion des Bedieners ab.

Bei der Planung der Anlage wurde bewußt darauf geachtet, Verdampfer und Reaktor in getrennten Baugruppen zu realisieren. Dieses modulare Konzept ermöglicht einen schnellen Austausch der Verdampferbaugruppe. Die Anlage wurde zunächst mit einem neu entwickelten kontaktlosen Ultraschallverdampfer ausgestattet [114], der dann für eine dreimonatige Testphase durch ein MKS *DLI-25C* ersetzt wurde [102]. Auf diese Weise konnte der Ultraschallverdampfer unter ansonsten identischen Bedingungen mit einem bewährten kommerziellen Kontaktverdampfer verglichen werden. MOCVD-Anlage, Ultraschallverdampfer und DLI werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

5.1. Modulare CVD-Versuchsanlage

Eine CVD-Anlage kann grundsätzlich in die drei Funktionsgruppen Gasverteilung/Precursorzufuhr, Reaktionskammer und Vakuumsystem unterteilt werden. Diese Komponenten sind mit ihren Verknüpfungen in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt.

Als CVD-Reaktor wurde ein kommerziell verfügbarer Horizontalreaktor vom Typ AIXTRON *AIX-200* eingesetzt, da bei einer kompletten Eigenentwicklung die zu erwartenden Ergebnisse den Aufwand nicht gerechtfertigt hätten. Der *AIX-200* ist der kleinste Typ einer bewährten Baureihe von Horizontalreaktoren, die in zahlreichen Versuchs- und Produktionsanlagen der Firma AIXTRON verwendet wird. Wie in Abbildung 5.2 zu erkennen ist, besteht dieser Reaktor aus zwei koaxial angeordneten Röhren aus Quarzglas, von denen die innere den eigentlichen Reaktionsraum bildet. Durch den rechteckigen Querschnitt dieses Liner-Rohres ist sichergestellt, daß die Strömungsverhältnisse über dem Suszeptor quer zur Strömungsrichtung homogen sind [115]. Da rechteckige Rohre aus Quarzglas wenig stabil gegen die Druckunterschiede sind, die

beim Evakuieren des Reaktors auftreten, ist der Liner von einem zylindrischen Schutzrohr umgeben.

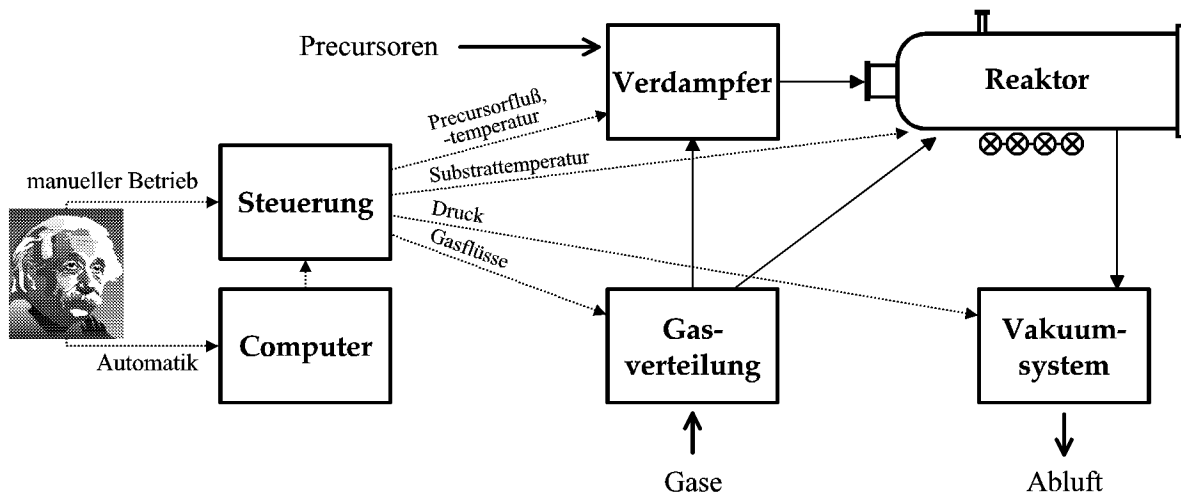


Abbildung 5.1: Übersicht über die wesentlichen Komponenten der MOCVD-Anlage.

Diese Konstruktion hat den zusätzlichen Vorteil, daß zwischen Liner und Schutzrohr ein Spülgas eingeleitet werden kann, mit dem sich die Temperatur der Lineroberseite (Ceiling) absenken läßt. Auf diese Weise kann ein Arbeitsbereich zwischen Kaltwand- und isothermem Warmwandreaktor eingestellt werden, der es ermöglicht, die Vorteile beider Systeme zu kombinieren. Als Spülgas wird zur Zeit Argon verwendet, aufgrund der besseren Wärmeleitfähigkeit ist jedoch geplant, die Anlage später auf ein Gemisch aus Helium und Argon umzurüsten.

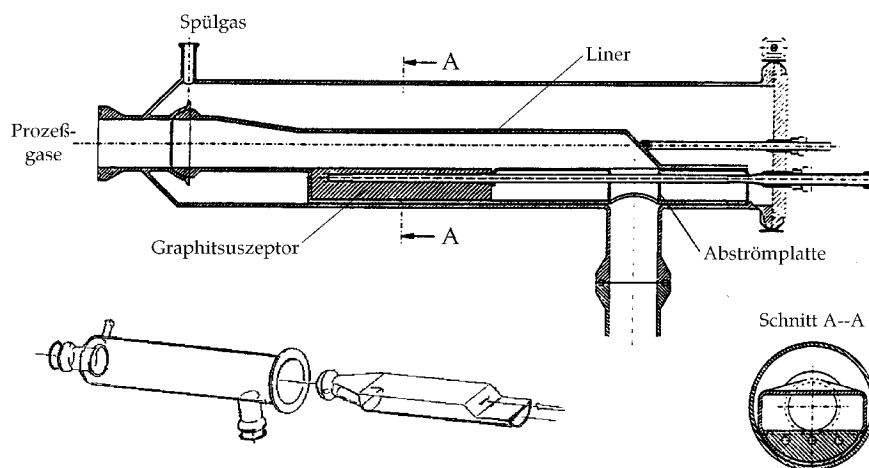


Abbildung 5.2: Querschnitt eines AIX-200-Reaktors. Die Gas Foil Rotation ist nicht eingezeichnet. Nach [115].

Als Substrathalter wird ein Graphitblock mit SiC-Beschichtung eingesetzt, der über einen wassergekühlten Infrarot-Lampenheizer mit einer Gesamtleistung von 6 kW beheizt wird. Die maximale Prozeßtemperatur beträgt 950 °C. Innerhalb des Suszeptors ist die Probe in einen drehbar gelagerten Graphitteller eingelassen, der von einem schwachen Gasstrom in Rotation versetzt wird. Durch diese unter dem Namen *Gas Foil*

Rotation patentierte Waferrotation wird ein homogeneres Schichtwachstum erreicht. Diese Methode hat allerdings auch einen Nachteil: Da der Graphitteller auf einem Gaspolster schwebt, liegt seine Temperatur deutlich unter der im Suszeptorinneren. Die Temperaturdifferenz hängt vom Reaktordruck und von der Höhe h des Gaspolsters ab, die durch

$$h = \sqrt[3]{\frac{3\pi\eta}{\rho d} \cdot \frac{QT}{P_{tot}}} \quad (5.1)$$

abgeschätzt werden kann [116]. Hier bezeichnen ρd die Flächenlast (kg/m^2) des Suszeptors, η die Viskosität des Gases, Q dessen Volumenstrom, T die Temperatur und P_{tot} den Reaktordruck. h liegt üblicherweise in der Größenordnung einiger zehn Mikrometer.

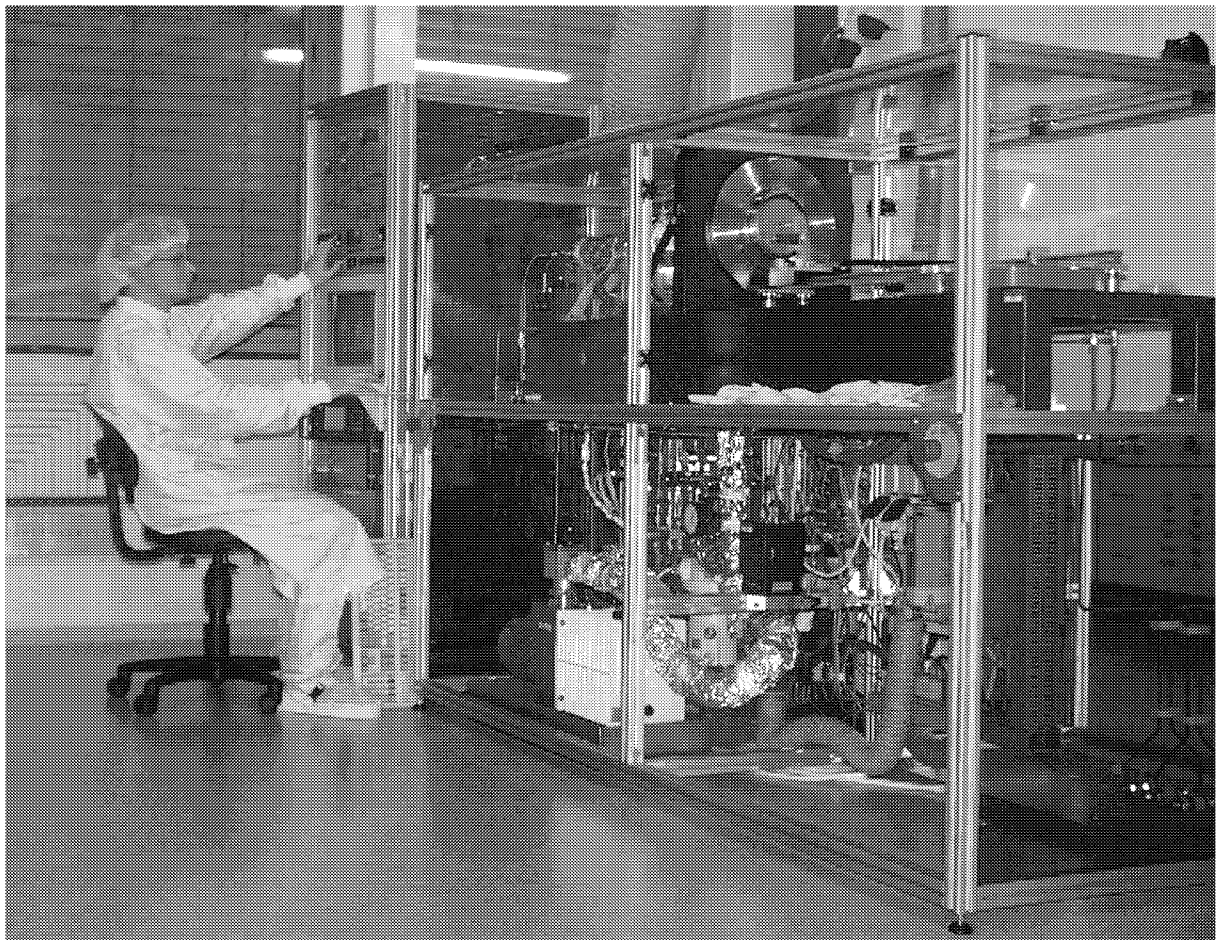


Abbildung 5.3: MOCVD-Versuchsreaktor mit Ultraschallverdampfer.

MOCVD-Reaktor und Steuerelektronik sind in zwei getrennten Aluminiumracks untergebracht. Abbildung 5.3 zeigt die Anlage so, wie sie seit Januar 1999 im Reinraum des IFF im Forschungszentrum Jülich installiert ist. Im oberen Teil des Reaktorracks befindet sich der AIX-200, der durch den vorne sichtbaren Torflansch beladen wird. Das Verdampfersystem ist links von dem Reaktor auf einer Grundplatte montiert, dadurch

konnte die Leitung für den Precursordampf möglichst kurz gehalten werden. Im unteren Teil des Reaktorracks befinden sich Gasverteilung und Vakuumsystem.

Das Verdampfersystem kann innerhalb weniger Stunden komplett demontiert und ausgetauscht werden. Alle medienberührten Quarz- und Graphitteile lassen sich ebenfalls mit wenigen Handgriffen ersetzen, so daß ein rascher Wechsel zwischen unterschiedlichen Materialsystemen möglich ist.

5.1.1. Gasverteilung

In den Rohrleitungen der zentralen Gasversorgung des Reinraumes stehen die Prozeßgase unter einem Druck von ca. 10 bar. Durch verschiedene Kombinationen von Druck- und Massenflußreglern (MFC) werden hieraus die einzelnen Prozeßgasflüsse abgeleitet. Alle zur Gasregelung erforderlichen Komponenten sind auf einem Panel montiert, das in Abbildung 5.4 dargestellt ist.

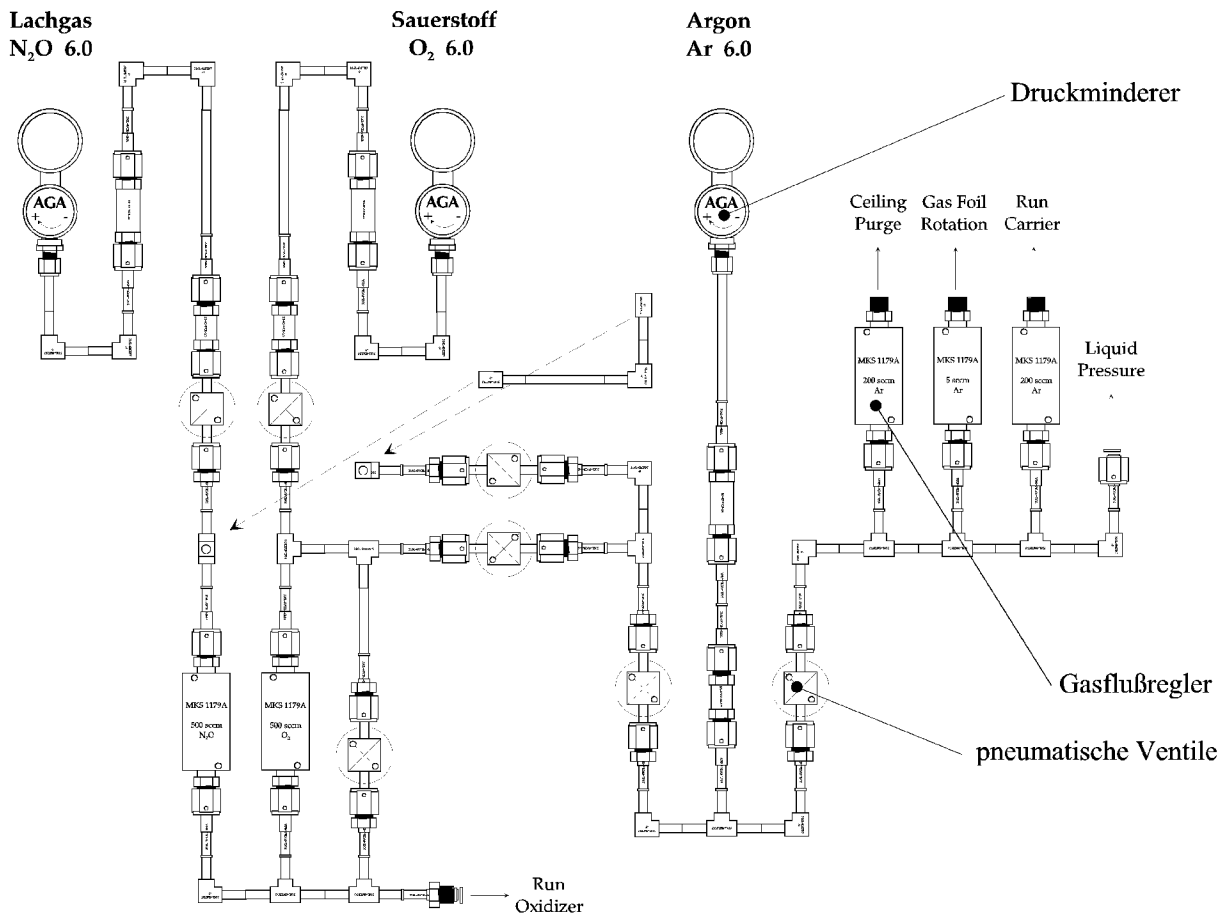


Abbildung 5.4: Ausschnitt aus der Konstruktionszeichnung des Gasverteilungspanels. Zunächst wird der Druck der zugeführten Gase reduziert, anschließend werden über pneumatische Ventile und MFCs die einzelnen Gasflüsse eingestellt.

Für den eigentlichen MOCVD-Prozeß sind neben den metallorganischen Precursoren noch Sauerstoff und Lachgas erforderlich. Außerdem benötigen viele Verdampfersysteme ein zusätzliches inertes Trägergas. Dieses Trägergas kann auch verwendet werden, um die Partialdrücke der reaktiven Komponenten und damit auch die Übersättigung der Gasphase (vgl. Kap. 3.3.2, Thermodynamik des Wachstums) zu reduzieren und so den Prozeß näher an den thermodynamischen Gleichgewichtszustand heranzuführen.

Um sprunghafte Änderungen der Gasflüsse zu vermeiden, werden die Sauerstoff- und Lachgasleitungen während der Aufheizphase mit Argon durchgespült. Je zwei pneumatische Ventile ermöglichen zu Beginn des Abscheidevorgangs ein schnelles Umschalten von Spül- auf Prozeßgas. N₂O- und O₂-Fluß werden getrennt über MFCs geregelt und anschließend gemeinsam durch den Verdampfer dem Reaktor zugeführt. Die entsprechende Leitung ist in Abbildung 5.4 mit „Run Oxidizer“ bezeichnet. Parallel zu dem Gasflußregler, der den Sauerstofffluß steuert, ist ein Handventil angeordnet, über das der Reaktor manuell mit Sauerstoff oder Argon geflutet werden kann.

„Run Carrier“ und „Liquid Pressure“ führen ebenfalls zum Verdampfer. Mit diesen Leitungen wird dem Verdampfersystem je einmal ein konstanter Fluß und ein konstanter Druck zur Verfügung gestellt. Über die Anschlüsse „Ceiling Purge“ und „Gas Foil Rotation“ werden die Gasflüsse zur Kühlung der Ceiling und zum Antrieb der Waferrotation zum Reaktor geleitet. Um reproduzierbare Bedingungen zu ermöglichen, werden beide Flüsse über MFCs geregelt.

Im drucklosen Zustand sind die Ventile für die Gaszufuhr alle geschlossen, die „Run Oxidizer“-Leitung ist auf Argon geschaltet. So ist gewährleistet, daß die Anlage bei einem Ausfall der Preßluftversorgung automatisch in einen sicheren Zustand übergeht.

5.1.2. Vakuumsystem

Bei der Herstellung elektrokeramischer Dünnschichten wird mit Reaktordrücken im Bereich von 1 – 10 mbar gearbeitet. Dieser Druckbereich kann problemlos von einer Drehschieberpumpe abgedeckt werden. Zur Bemessung der erforderlichen Pumpleistung wurde folgende Abschätzung durchgeführt:

Die zu pumpende Gasmenge setzt sich zusammen aus den eingeleiteten Prozeß- und Spülgasen sowie dem verdampften Lösungsmittel. Die in dem Lösungsmittel enthaltenen Precursoren bzw. deren Zersetzungsprodukte werden vernachlässigt. Bedingt durch die Kapazität der Gasflußregler beträgt die maximale Summe der eingeleiteten Gasströme $Q_g = 1,42 \text{ mbar} \cdot \text{m}^3/\text{min}$. Zur Ermittlung des Dampfstromes Q_d wird angenommen, das Lösungsmittel sei vollständig in die Gasphase überführt. Dann gilt

$$Q_d = Q_{m,d} \frac{RT}{M}. \quad (5.2)$$

Bei dem hauptsächlich verwendeten Ultraschallverdampfer beträgt der maximale Massenstrom $Q_{m,d}=50$ g/h. Das Molgewicht M des Lösungsmittels Diglyme liegt bei 134 g/mol, als Temperatur werden $T=300$ K angesetzt. Mit der allgemeinen Gaskonstanten $R=8,314\cdot 10^3$ Nm/kg·K ergibt sich daraus ein Dampfstrom von $Q_d<0,154$ mbar·m³/min.

Die Pumpe muß also einen Gesamtfluß von $Q_{ges}=Q_g+Q_d=1,57$ mbar·m³/min bewältigen können. Bei einem Arbeitsdruck von 1 mbar entspricht das einer Fördermenge von ca. 94 m²/h. Dieser Wert übersteigt die Kapazität handelsüblicher Drehschieberpumpen, daher muß zur Ausnutzung des gesamten Druckbereiches eine Wälzkolbenpumpe (z.B. Leybold RUVAC WSU151) vorgeschaltet werden. Diese Pumpe komprimiert das zu fördernde Gas und erhöht damit den effektiven Durchsatz.

In der Praxis sind allerdings nie alle Gasflußregler voll geöffnet. Bei einem typischen SrTiO₃-Prozeß, wie er im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde, beträgt der Gesamtfluß $Q_{ges}\approx 0,41$ mbar·m³/min, liegt also deutlich unter dem Maximalwert. Aus diesem Grund wurde die Anlage zunächst nur mit einer zweistufigen Drehschieberpumpe vom Typ Varian CD700 ausgerüstet. Für den Fall, daß deren Nennkapazität von 35 m³/h bei anderen Prozeßbedingungen einmal nicht ausreichen sollte, ist die Nachrüstung einer Wälzkolbenpumpe vorgesehen. Da die MOCVD-Prozeßgase zu einem großen Teil aus Sauerstoff und brennbaren Lösungsmitteln bestehen, wurde eine explosionsgeschützte Pumpe verwendet, die mit einem speziellen Öl aus perfluoriertem Polyether (PFPE) betrieben wird.

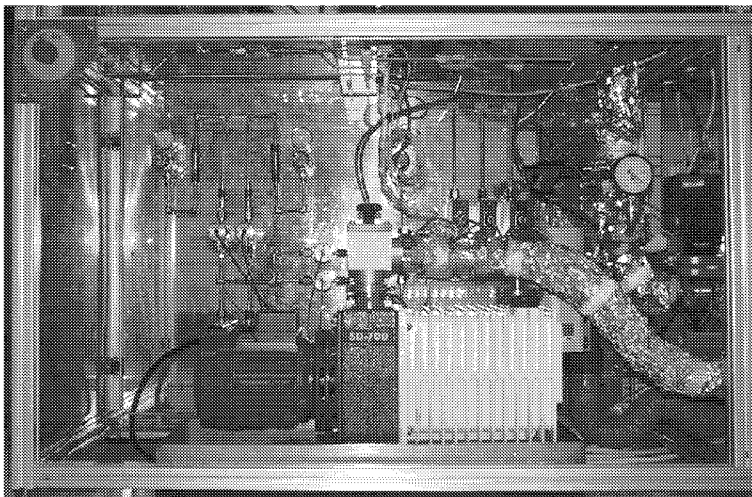


Abbildung 5.5: Blick auf das Vakuumsystem und die Gasverteilung. Im Vordergrund befindet sich die Vakuumpumpe, hinten ist das Gasverteilungspanel montiert. Der schwarze Würfel rechts neben dem Manometer ist das Drosselventil.

Der Prozeßdruck wird durch eine „Downstream“-Regelung konstant gehalten. Dieses Verfahren, bei dem der Druck durch Variation des Leitwertes der Pumpe geregelt wird, hat den Vorteil, daß die dem Prozeß zugeführte Gasmenge nicht verändert werden muß. Auf diese Weise kann während des gesamten Prozeßablaufes eine konstante Zusammensetzung der Gasphase gewährleistet werden. Eine „Upstream“-Regelung, bei der die zugeführte Gasmenge variiert wird um den Druck einzustellen, würde bei kon-

stantem Precursorfluß schwankende Partialdrücke der Precursoren und Oxidationsgase zur Folge haben. Die Einstellung des Leitwertes erfolgt durch ein „intelligentes“ Drosselventil vom Typ MKS 153E, welches direkt vor der Vakuumpumpe angeordnet ist. In diesem Ventil ist der Druckregler bereits integriert, so daß ihm nur noch Soll- und Istwert extern zugeführt werden müssen. Zur Erfassung des Istwertes ist ein Kapazitätsdruckaufnehmer (MKS *Baratron* 627) an der Oberseite der Reaktors angeordnet. Ein mechanisches Zeigermanometer sowie ein von der Anlagensteuerung unabhängiges Hitzedrahtmanometer (Leybold *Thermovac*) dienen zusätzlich zur Kontrolle des Reaktordruckes. Zum Schutz des Quarzreaktors ist ein Überdruckventil vorgesehen, das einen Druckanstieg über 1,25 bar verhindert. Um Kondensation zu vermeiden, sind alle Vakuumleitungen auf ca. 200 °C beheizt.

5.1.3. Anlagensteuerung

Um maximale Betriebssicherheit zu gewährleisten, ist die Steuerelektronik der MOCVD-Anlage zweistufig aufgebaut. Die direkte Ansteuerung der einzelnen Baugruppen erfolgt durch autarke Regelkreise, welche ihre Sollwertvorgaben im Master/Slave-Betrieb durch einen Computer erhalten. Dieser Computer („Master“) sendet lediglich Sollwerte und Schaltbefehle zeitschrittgesteuert an die einzelnen Baugruppen („Slaves“) und überwacht deren Ausführung, er ist nicht an der direkten Umsetzung beteiligt. So ist sichergestellt, daß z.B. bei einem Absturz der in *TestPoint* [117] erstellten Software nicht die Reaktortemperatur beliebig ansteigt oder das Drosselventil des Druckreglers schlagartig öffnet. Soweit möglich erfolgt in jeder Baugruppe eine Überprüfung der Schaltbefehle auf Zulässigkeit, so kann z.B. die Substratheizung nur eingeschaltet werden, wenn ausreichender Kühlwasserfluß vorhanden und der Graphitsuszeptor vollständig eingeschoben ist. Abbildung 5.6 zeigt ein Blockschaltbild der gesamten Steuerelektronik.

Über PID-Regler vom Typ Eurotherm 2416 lassen sich die Temperaturen von Suszeptor, Verdampfer und Vakuumleitungen auf 0,1 °C genau einstellen. Der Lampenheizer hat eine Leistung von 6 kW und wird über eine Phasenanschnittsteuerung dreiphasig in Dreieckschaltung betrieben. Bei den Heizmanschetten im Verdampfer und im Vakuumsystem erfolgt ein Impulsgruppenbetrieb mit einer Zykluszeit von 5 s. So werden durch die große Wärmekapazität der Edelstahlrohre bedingte Regelschwingungen vermieden. Die Heizleistung der Manschetten beträgt im Verdampfer- und im Vakuumbereich jeweils knapp 2 kW.

Die Messung der Suszeptortemperatur erfolgt durch ein Thermoelement im Inneren des Suszeptors. Bedingt durch Strahlungsverluste liegt die Temperatur der Waferoberfläche um 30 – 80 °C unterhalb der gemessenen Kerntemperatur. Diese Temperaturdifferenz hängt von dem verwendeten Substratmaterial ab, bei platiniierten Substraten ist sie aufgrund der reflektierenden Wirkung der Pt-Schicht kleiner [126]. Hierauf wird bei der Diskussion des Schichtwachstums von SrTiO₃ in Kapitel 6.1 noch näher eingegan-

gen. Eine direkte Messung der Oberflächentemperatur ist nur mit Hilfe eines Pyrometers möglich, was jedoch bedingt durch die optischen Eigenschaften der heißen Gasatmosphäre und der unter mechanischen Spannungen stehenden Reaktorwände sehr aufwendig ist.

Zur Ansteuerung der Schütze für Lampenheizer, Vakuumpumpen und Verdampfer, sowie der Pneumatikventilinsel wurde eine eigene Baugruppe entwickelt, die es ermöglicht, die einzelnen Funktionen sowohl manuell als auch ferngesteuert über den Computer auslösen zu können. Zusätzlich zur Computersteuerung ist eine Basisautomatisierung implementiert, mit der durch einen Tastendruck komplette Programmschritte, wie z.B. „vorheizen“, „Abscheidung“, „O₂ fluten“, aktiviert werden können. An dieser Stelle werden auch die Störmeldungen aus den einzelnen Anlagenteilen ausgewertet. Jede Funktion kann nur dann aktiviert werden, wenn alle zugehörigen Systeme störungsfrei sind. Um eine zusätzliche Überwachung der Anlage durch die Software zu ermöglichen, werden alle Ventil- bzw. Relaiszustände zusammen mit den Störmeldungen an den Computer weitergeleitet.

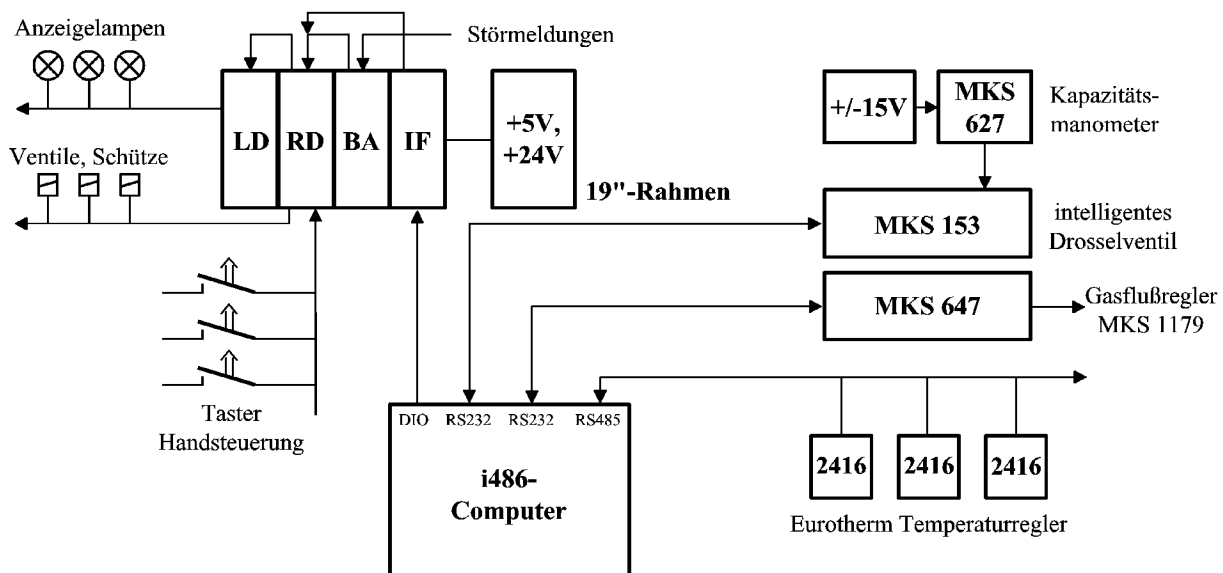


Abbildung 5.6: Blockschaltbild der Steuerelektronik. Der Computer gibt Sollwerte und Schaltbefehle vor, die von den einzelnen Baugruppen umgesetzt werden.

Die Ankopplung an den Rechner erfolgt über 48 digitale Ein-/Ausgangsleitungen. Über zwei serielle RS-232C-Schnittstellen sind das Drosselventil und das Betriebs- und Anzeigegerät für die Gasflußregler angeschlossen, die Eurotherm-Regler hängen an einem RS-485-Strang. Zwei getrennte Not-Aus-Kreise erlauben im Gefahrenfall eine schnelle Abschaltung der Anlage. In diesem Fall werden Reaktorrack und Schaltschrank über das Hauptschütz spannungsfrei geschaltet, lediglich der Computer und das Hitze-drahtmanometer bleiben aktiv.

5.2. Kontaktloser Verdampfer mit Ultraschalldüse

Für die MOCVD-Anlage sollte ein Verdampfersystem konstruiert werden, in dem Precursoren mit sehr unterschiedlichen Dampfdrücken und Zersetzungstemperaturen gemeinsam verarbeitet werden können. Das Gerät sollte möglichst wartungsarm betrieben werden können und einen schnellen Wechsel der Precursormischung ermöglichen. Konventionelle Flash-Verdampfer haben den Nachteil, daß sich an den medienberührten Oberflächen nach einiger Zeit zersetzte Precursorrückstände ablagern. Daher wurde ein anderes Konzept gewählt, bei dem der Precursor vernebelt wird und Verdampfung berührungsfrei in einem heißen Gasstrom stattfindet. Derartige Systeme werden bereits seit einigen Jahren erfolgreich zur Herstellung von Hochtemperatur-Supraleitern in Dünnschichtform eingesetzt [86][93][118]. Anstelle eines Ultraschallbades wird hier jedoch eine Düse zur Zerstäubung der Precursorlösung verwendet, in die ein konstanter Flüssigkeitsstrom eingepreßt wird. Ein auf einer Ultraschalldüse basierender Verdampfer wurde bereits 1994 von Fröhlich zur Herstellung von CeO_2 -Filmen [90][91] verwendet, das Konzept wurde anschließend jedoch wieder verworfen.

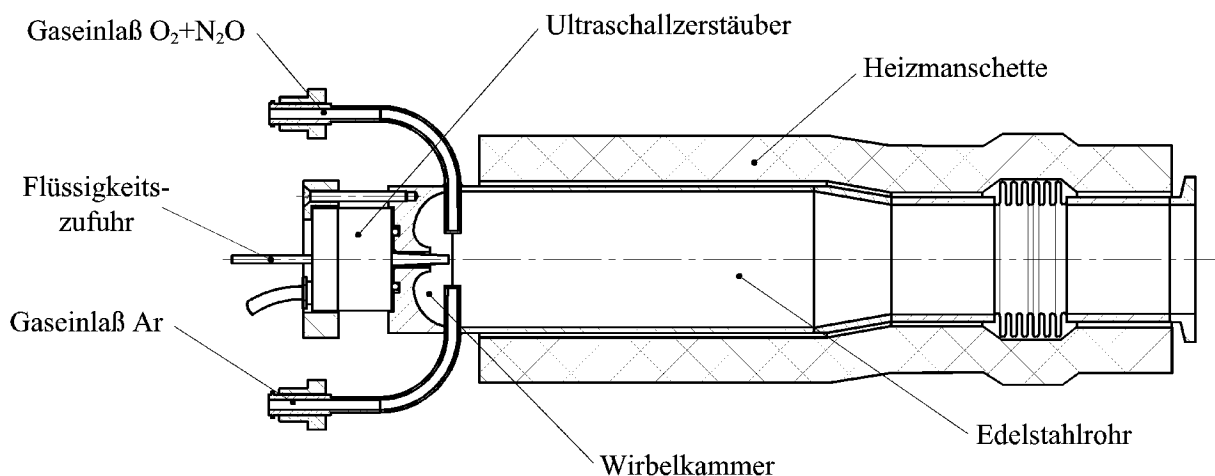


Abbildung 5.7: Schnitt durch den Verdampfer. Die Precursorlösung wird von der Ultraschalldüse vernebelt und in das Verdampferrohr eingeleitet, wo sie im heißen Gasstrom verdampft.

Abbildung 5.7 zeigt einen Schnitt durch den Verdampferkopf. Hinter der Düse werden die Prozessgase eingeleitet, die gleichzeitig als Trägergas dienen. Eine Wirbelkammer sorgt für eine gute Durchmischung der Gase und unterdrückt die Düsenwirkung der Einlaßrohre, so daß sich ein homogeneres Geschwindigkeitsprofil über den Verdampferquerschnitt ergibt. Die Prozessgase transportieren die vernebelte Flüssigkeit durch das Verdampferrohr, welches von außen beheizt ist. Aufgrund des kühleren Gasstromes bildet sich über dem Rohrquerschnitt ein Temperaturgradient. Durch dieses Temperaturfeld bewegen sich die Aerosoltröpfchen, bis sie eine ausreichend heiße Stelle erreichen, an der sie in die Gasphase übergehen. Mit geeignet gewählten Temperaturen und Strömungsgeschwindigkeiten verdampft so das Aerosol, ohne die Wand des Rohres zu berühren. Gleichzeitig wird ein Überhitzen der Flüssigkeit über den Siedepunkt

hinaus vermieden. Siedeverzug stellt eine große thermische Belastung für die Precursorren dar und kann zu Zersetzungsreaktionen führen, die wiederum eine Verschmutzung des Verdampfers zur Folge hätten.

Die erforderlichen Werte für Verdampfertemperatur und Gasfluß wurden experimentell ermittelt, da die Berechnung der Verdunstungsrate bzw. Tröpfchenlebensdauer bei niedrigen Drücken und dreidimensionalen Temperaturfeldern nur mit numerischen Methoden möglich ist [119]. Es stellte sich heraus, dass sowohl Temperatur als auch Fluß über sehr große Bereiche variiert werden können, ohne daß eine Benetzung der Rohrinne wand durch das Aerosol stattfindet. Der größte Teil der Versuche wurde mit einer Verdampfertemperatur von $T_V = 245^\circ\text{C}$ durchgeführt, die Gasflußrate lag üblicherweise bei $Q_{\text{ges}} = 240$ sccm. Mit diesen Werten erwies sich das System als weitgehend wartungsfrei; als der Verdampfer nach ca. 150 Versuchsläufen („Runs“) zerlegt wurde, waren in seinem Inneren keine nennenswerten Verschmutzungen zu finden. Auf die Ermittlung der einzelnen Prozeßparameter wird in Kapitel 5.3 noch genauer eingegangen.

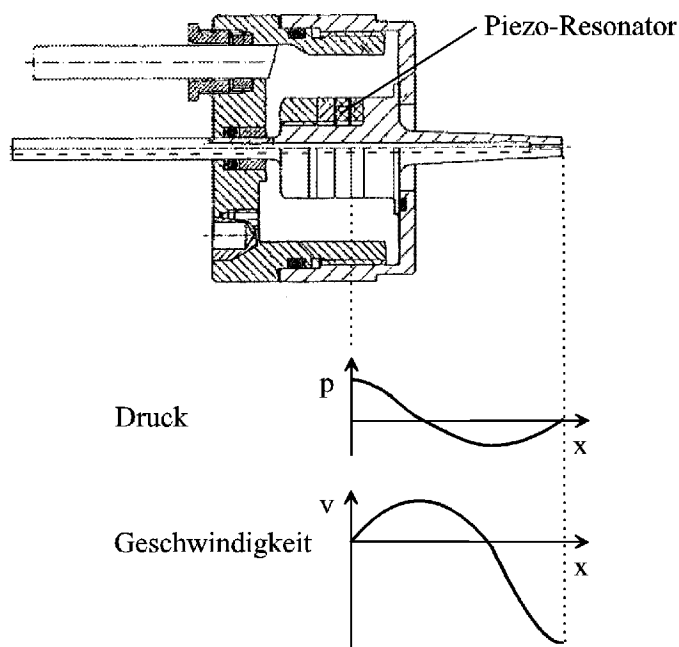


Abbildung 5.8: Schnitt durch den Ultraschallzerstäuber US2-0.8, nach [120]. Darunter Amplitudenverläufe von Druck und Geschwindigkeit.

Zur Vernebelung der Precursorlösung wurde keine konventionelle Druckgradientendüse eingesetzt, da hier die Qualität des Aerosols im großen Maße von der Druckdifferenz und damit auch von der Durchflußmenge abhängen würde. Für kleine Tröpfchengrößen wären sehr hohe Druckunterschiede zwischen Düsenein- und Auslaß erforderlich, mit denen große Flußmengen verbundenen sind [119]. Statt dessen wurde ein druckloser Ultraschallzerstäuber verwendet, wie er z.B. in der Medizintechnik eingesetzt wird. Hier wird die Flüssigkeit durch ein dünnes Rohr geleitet, das von einem Piezoschwinger in Resonanz versetzt wird. In dem Rohr bildet sich eine stehende Welle aus, die am offenen Ende von einem Druckminimum bzw. Geschwindigkeitsmaximum abgeschlossen wird. Durch die hohe Geschwindigkeit am Rohrende kommt es zur Ablö-

sung von feinsten Tröpfchen, deren Größe von der Durchflußrate weitgehend unabhängig ist. Die Verläufe der Amplituden von Druck und Geschwindigkeit innerhalb des Zerstäubers sind in Abbildung 5.8 dargestellt.

Der verwendete Ultraschallzerstäuber vom Typ Lechler US2-0.8 arbeitet mit einer Frequenz von 58 kHz und produziert Tröpfchen mit einem mittleren Durchmesser von 30 μm . Zur Regelung des Precursorflusses wird ein Massenflußregler für Flüssigkeiten (LFC) aus der *LiquiFlow*-Reihe von Bronkhorst eingesetzt. Flußregler und Verdampferrohr sind in Abbildung 5.9 gut zu erkennen.

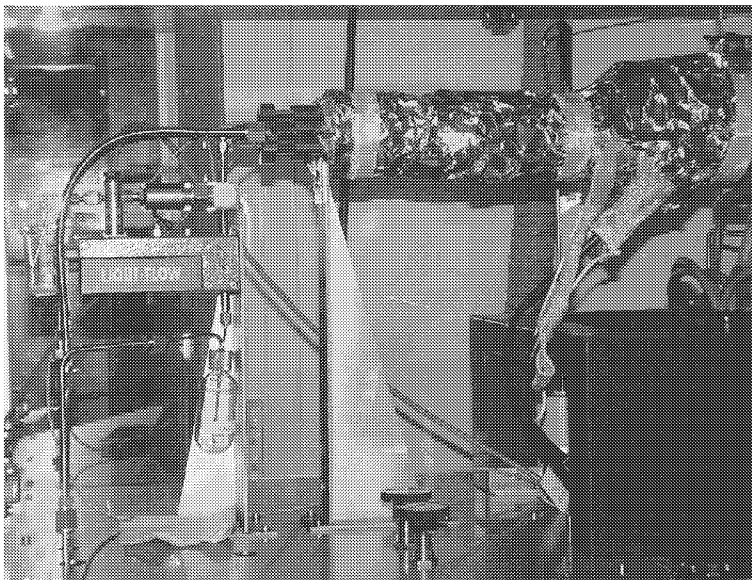


Abbildung 5.9: Blick auf Verdampferrohr und LiquiFlow-Controller. Der Precursor befindet sich in der Glasflasche unter dem LFC, im Vordergrund sind die Ventile V6 und V7 zu sehen. Ein Nadelventil am Regler ermöglicht das Spülen des Sensorelementes, das Becherglas dient zum Auffangen der Spüllösung.

Ein Flußdiagramm der kompletten MOCVD-Anlage ist in Abbildung 5.10 wiedergegeben. Die Gasflußregler MFC 1 bis 5 und die Ventile V1 bis V4 gehören zur Gasverteilung, die bereits in Abschnitt 5.1.1 beschrieben wurde. Über das Drosselventil V5 wird der Reaktordruck geregelt. Die Precursormischung befindet sich in einer Glasflasche, die über V6 mit einem Druck von 2 – 3 bar beaufschlagt wird. Auf diese Weise gelangt die Lösung durch ein Steigrohr zum Massenflußregler MFC 8, der einen konstanten Flüssigkeitsstrom in den Ultraschallzerstäuber einprägt. Sowohl Zerstäuber als auch Massenflußregler reagieren empfindlich auf Gasbläschen in der Flüssigkeit. Aus diesem Grund wurde das Ventil V7 vorgesehen, das zum Entlüften der Precursorflasche dient.

Gasblasen im System führen zu ungleichmäßiger Precursorzufuhr, was wiederum Druckschwankungen und Verwirbelungen im Reaktor zur Folge hat. Diese Druckschwankungen sind in Abbildung 5.11a) gut zu erkennen. Hier wurde der zeitliche Verlauf von Precursorfluß und Reaktordruck während der Schichtherstellung aufgezeichnet. Nach 900 s wurde die Precursorzufuhr eingeschaltet, bei 1650 s ist der Abscheidvorgang beendet und der Reaktor wurde geflutet.

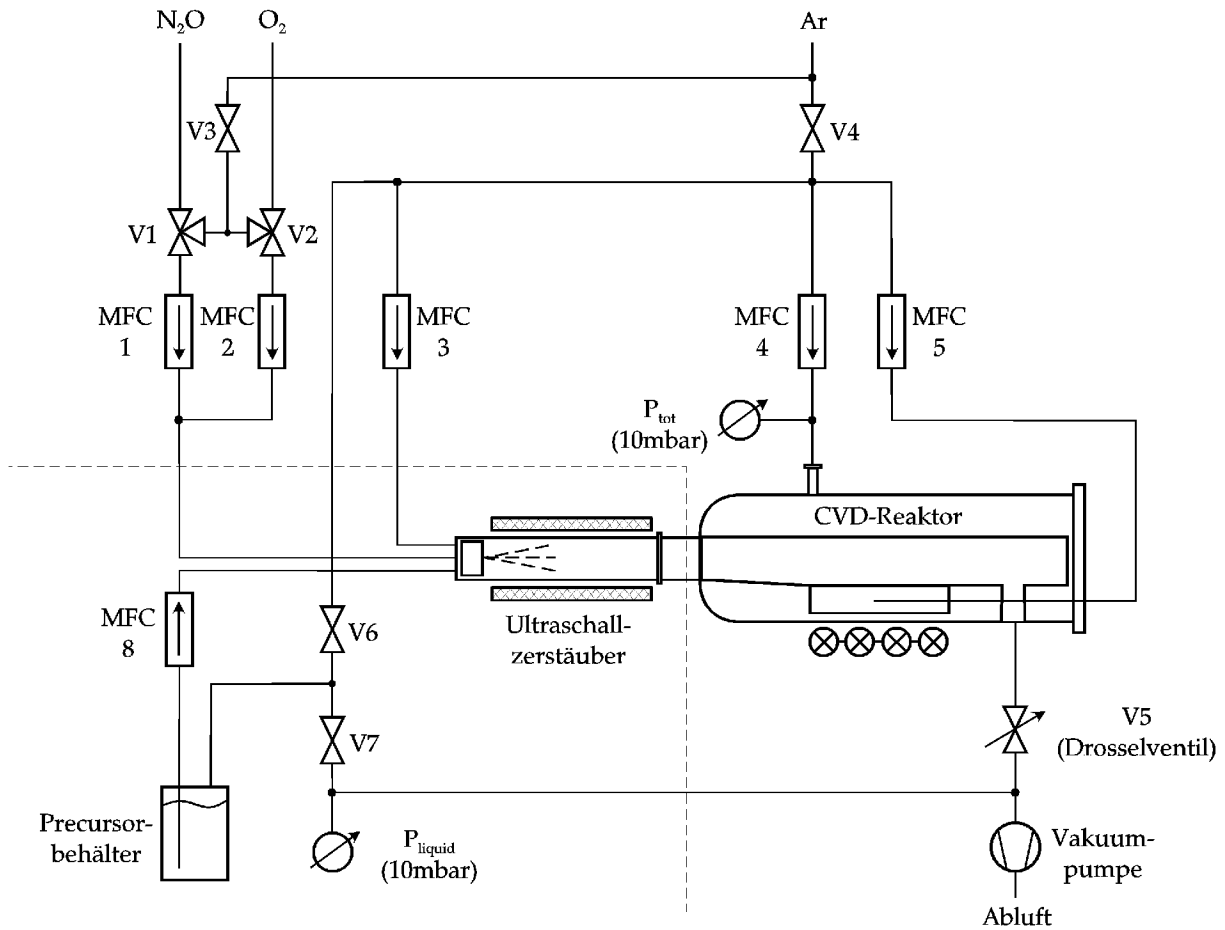


Abbildung 5.10: MOCVD-Anlage mit Ultraschallverdampfer. Alle innerhalb des gestrichelt umrahmten Bereiches gezeichneten Baugruppen gehören zum Verdampfer.

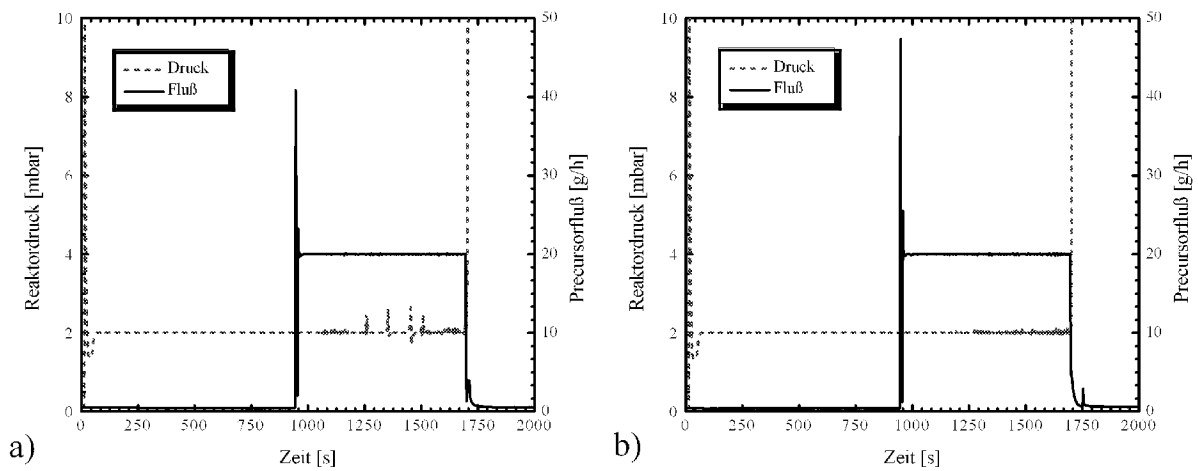


Abbildung 5.11: Zeitlicher Verlauf von Precursorfluß und Reaktordruck bei a) frisch angesetzter und b) entgaster Precursurlösung. Die Gasbläschen im System haben deutlich erkennbare Druckschwankungen zur Folge.

Durch mehrmaliges Evakuieren des Precursortanks bis nahe an den Dampfdruck des Lösungsmittels kann die Precursorlösung fast vollständig entgast werden. Wie in Abbildung 5.11b) zu sehen ist, treten dann keine Schwankungen des Reaktordruckes mehr auf.

Da zur Erfüllung der Resonanzbedingung der Zerstäuber immer vollständig mit Flüssigkeit gefüllt sein muß, können nur Flüssigkeiten verwendet werden, deren Dampfdruck unter dem Arbeitsdruck des Verdampfers liegt. Dies schränkt die Auswahl der Lösungsmittel stark ein, was einen gewissen Nachteil des Konzeptes darstellt. Eins der in Frage kommenden Lösungsmittel ist Diethylenglykol-Dimethylether (diglyme), das für alle beschriebenen Versuche verwendet wurde. Üblicherweise wurden 24 ml Precursorlösung angesetzt. Bei einem Precursorfluß $Q_{pre}=20$ g/h und einer Abscheidezeit $t_d=12,5$ min reicht diese Menge für vier Versuche. Zum Füllen der Leitungen und des *LiquiFlow*-Controllers sind ca. 4 ml erforderlich. Um Gasblasen und eventuelle Rückstände des Reinigungsmittels aus der Düse und dem Controller zu entfernen, wurde vor den eigentlichen Versuchen stets ein Dummy-Run mit einer Dauer von 5-8 min durchgeführt. Hierzu wurde die reguläre Abscheideprozedur verwendet, als Probe jedoch ein altes Waferstück eingesetzt. Nach Abschluß der Versuche wurde der restliche Precursor aus der Anlage entfernt und das System mit Cyclohexan durchgespült.

5.3. Ermittlung der optimalen Prozeßparameter

Mit Hilfe des Ultraschallverdampfer wurden die Standard-Materialsysteme SrTiO_3 , BaTiO_3 und PbTiO_3 , sowie das in Dünnschichtform bisher kaum untersuchte Mischkristallsystem $(\text{Pb,Ba})\text{TiO}_3$ abgeschieden. In diesem Kapitel soll kurz auf die Ermittlung der relevanten Prozeßparameter eingegangen werden, die bei der Schichtherstellung gewonnenen Ergebnisse werden später in Kapitel 6 vorgestellt.

Die Abscheidung einer elektrokeramischen Dünnschicht erfolgt in drei Schritten:

- **Aufheizen:** Nachdem das Substrat in den Reaktor eingebracht und dieser evakuiert wurde, wird die Probe zunächst auf Prozeßtemperatur gebracht. Während dieser Aufheizphase („Purge“) wird der Reaktor bereits von Gas durchströmt, damit sich die Sollwerte der Druck- und Gasflußregler stabilisieren können. Die Precursorzufuhr ist jedoch noch abgeschaltet, der Verdampfer wird mit Argon gespült. Die Aufheizphase dauert 15 Minuten.
- **Abscheidung:** Im zweiten Schritt erfolgt das eigentliche Schichtwachstum („Run“). Hierzu wird über MFC 8 ein konstanter Precursorstrom in den Verdampfer geleitet, V1 und V2 werden auf Lachgas bzw. Sauerstoff umgeschaltet (vgl. dazu Abbildung 5.10). Nach Ablauf der vorgegebenen Abscheidezeit wird die Precursorzufuhr gestoppt.

- Abkühlen: Um Reste der Prozeßgase zu entfernen, wird der Reaktor für eine Minute mit Argon gespült, bevor er schließlich im letzten Schritt („Flush“) mit Sauerstoff oder Argon geflutet und auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Die Abkühlung kann natürlich exponentiell oder in Form einer programmierten Rampe erfolgen.

Relevant für das Schichtwachstum sind insgesamt zehn verschiedene Prozeßparameter, die in Tabelle 5.1 zusammengefaßt sind. Neben diesen an der Anlage einzustellenden Größen können Konzentration und Zusammensetzung der Precursorlösung ebenfalls verändert werden.

Die Abscheidung von BaTiO_3 und SrTiO_3 erfolgt meist bei Drücken um 1 mbar, auf diese Weise wird durch die größere freie Weglänge in der Gasphase eine bessere Effizienz der Erdalkali-Precursoren erreicht [96]. Im Gegensatz dazu wird PbTiO_3 häufig bei Drücken zwischen 5 und 25 mbar gewachsen [20], da so der hohe Dampfdruck des Bleioxides zur Einstellung der Schichtstöchiometrie genutzt werden kann. Im Hinblick auf das später zu untersuchende Blei-Bariumtitanat war es sinnvoll, alle untersuchten Schichtsysteme bei dem gleichen Druck herzustellen. Daher wurde der Prozeßdruck zunächst auf 2 mbar (1,5 torr) festgelegt, was einen Kompromiß darstellt zwischen den optimalen Wachstumsbedingungen für die Erdalkalititanate und denen für Bleititanat.

<i>Parameter</i>	<i>Größenordnung</i>
Substrattemperatur T_s	25 – 950 °C
Verdampfertemperatur T_v	25 – 250 °C
Reaktordruck P_{tot}	1 – 10 ³ mbar
Lachgasfluß Q_{N_2O} (MFC 1)	0 – 500 sccm
Sauerstofffluß Q_{O_2} (MFC 2)	0 – 500 sccm
Trägergas Q_{car} (MFC 3)	0 – 500 sccm
Waferrotation Q_{GFR} (MFC 4)	0 – 5 sccm
Spülfluß Q_{pur} (MFC 5)	0 – 200 sccm
Precursorfluß Q_{pre} (MFC 8)	0 – 50 g/h
Abscheidezeit t_d	1 – 120 min

Tabelle 5.1: Übersicht über die für den MOCVD-Prozeß relevanten Parameter.

Die Prozeßgasflüsse Q_{N_2O} und Q_{O_2} wurden so gewählt, daß sich über dem Suszeptor eine mittlere Strömungsgeschwindigkeit von 0,5 bis 1,5 m/s ergibt. Dieser Wert gilt als optimaler Arbeitspunkt für den AIX-200 [97][116]. Bei Einhaltung einer optimalen Fördermenge für die Ultraschalldüse von $Q_{pre}=20$ g/h, was ca. 63 sccm Dampf entspricht, folgen daraus Oxidationsgasflüsse von 200 bis 400 sccm. Zur Ermittlung der endgültigen Flußrate wurden Vorversuche bei abgeschalteter Waferrotation durchgeführt. Die gleichmäßigsten Schichtdicken wurden mit $Q_{N_2O}=Q_{O_2}=120$ sccm erzielt. Ein separater

Trärgasstrom ist bei dem Ultraschallverdampfer nicht erforderlich, Q_{carr} kann jedoch zum Verdünnen der Oxidationsgase mit Argon eingesetzt werden.

Die Vorversuche wurden mit Strontiumtitanat oder Titandioxid durchgeführt. TiO_2 hat als binäres Oxid den Vorteil, daß nur ein Precursor zum Einsatz kommt und daher abweichende Reaktionskinetiken oder Nebenreaktionen zwischen den einzelnen Komponenten der Precursorlösung nicht auftreten können. In Abbildung 5.12 ist die Wachstumsrate von TiO_2 auf Si-Wafern, die im Rahmen der Vorversuche ermittelt wurde, linear sowie in Arrhenius-Darstellung aufgetragen. Aus der Steigung der Kurve im Arrhenius-Diagramm wurde die Aktivierungsenergie des Prozesses zu $E_A=1,17$ eV bestimmt.

Über den Spülfluß Q_{pur} läßt sich die Temperatur der Reaktordecke (Ceiling) absenken. Die Ceilingtemperatur sollte so gewählt werden, daß einerseits dort noch kein Schichtwachstum stattfindet, andererseits aber eine Kondensation der Precursoren vermieden wird. Um Störungen des Prozesses durch laterale Konvektion zu vermeiden, darf der Temperaturunterschied zwischen Suszeptor und Ceiling nicht zu groß sein. Da die Temperatur der Ceiling nicht direkt gemessen werden kann, mußte der optimale Wert für Q_{pur} empirisch ermittelt werden. Werte zwischen 100 und 150 sccm führten zu gleichmäßigem Schichtwachstum bei geringer Belegung der Reaktorwände. Bei Reaktordrücken $P_{\text{tot}} > 100$ mbar, wie sie bei der Herstellung von III-V-Halbleitern anzutreffen sind, liegt der optimale Spülfluß bei 20 – 25% des Gesamtprozeßflusses [98]. Im Bereich um 1 mbar ist die Wärmeleitfähigkeit der Gase jedoch deutlich kleiner, was durch den höheren Spülfluß teilweise kompensiert wurde.

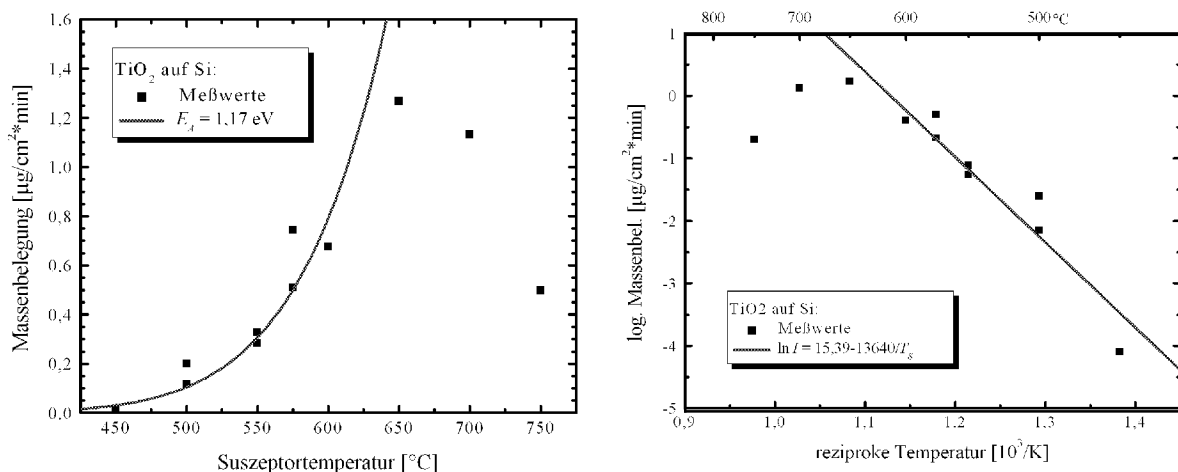


Abbildung 5.12: Wachstumsrate von Titandioxid auf Silizium. Aufgetragen ist die Massenbelegung in $\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$, die mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt wurde. Die Aktivierungsenergie des Wachstumsprozesses wurde zu $E_A=1,17$ eV bestimmt.

Als Gasfluß für die Gas Foil Rotation wurde $Q_{\text{GFR}}=0,5$ sccm eingestellt. Um das Luftpolster zwischen Suszeptor und Graphitteller möglichst dünn zu halten, wurde der kleinste Wert gewählt, der noch ein sicheres Anlaufen der Waferrotation gewährleistet.

<i>Probe</i>	<i>Sr/Ti-Verhältnis</i>	<i>Schichtdicke [nm]</i>
STO_054	1,05	56
STO_055	1,01	58
STO_056	1,06	52
STO_057	1,06	54
<i>Mittelwert</i>	1,05	55
<i>Standardabw.</i>	0,024 / 2,3%	2,6 / 4,7%

Tabelle 5.2: Ergebnisse von vier aufeinanderfolgenden SrTiO_3 -Runs bei $T_s=625^\circ\text{C}$. Die Kurzzeit-Reproduzierbarkeit der Schichtdicke ist besser als 5%, die der Zusammensetzung liegt bei 2,3%.

Zur Überprüfung der Kurzzeit-Reproduzierbarkeit des Systems wurden direkt hintereinander mit identischen Prozeßparametern vier Strontiumtitanat-Schichten hergestellt und analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 zusammengefaßt. Die Standardabweichung der Schichtdicke lag bei 4,7%, beim Strontium/Titan-Verhältnis in der Schicht betrug sie 2,3%.

5.4. Direct Liquid Injection System MKS DLI-25C

Zu den bekanntesten kommerziell verfügbaren Verdampfersystemen zur Zufuhr gelöster Precursoren zählen derzeit das *Liquid Delivery System LDS-300B* der Firma ATMI und das *Direct Liquid Injection Subsystem DLI-25C* von MKS Instruments. Ein *LDS-300B* ist zur Zeit am Planetenreaktor AIX-2600G3 des IFF installiert und wird dort erfolgreich zur Herstellung von $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ -Dünnschichten eingesetzt [99]. Über die Eigenschaft des MKS *DLI-25C* zur Abscheidung von Perowskiten liegen jedoch bisher noch keine Informationen vor. Daher wurde beschlossen, ein von MKS Instruments leihweise zur Verfügung gestelltes Gerät an die MOCVD-Versuchsanlage anzuschließen [102] und damit Bariumtitanat-Filme abzuscheiden.

5.4.1. Integration in die MOCVD-Anlage

Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, wurden im DLI die gleichen Precursoren verwendet wie im Ultraschallverdampfer, d.h. jeweils 0,025 – 0,03125 M $\text{Ba}(\text{thd})_2$ und $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{thd})_2$ gelöst in Diglyme. Grundsätzlich erlaubt das DLI die Verwendung beliebiger Lösungsmittel, was einen Vorteil der Kontaktverdampfer darstellt. Die bei der Verwendung von Ultraschallzerstäubern erforderliche Beschränkung auf Flüssigkeiten mit niedrigem Dampfdruck gilt hier nicht. Die Temperatur des Verdampferes wurde zunächst zu $T_v=245^\circ\text{C}$ gewählt und später auf $T_v=240^\circ\text{C}$ reduziert. Dieser Wert hat sich bereits als Frittentemperatur für das ATMI *LDS-300B* bewährt [100]. Die Verdampferemperatur muß ausreichend weit oberhalb des Siedepunktes von $\text{Ba}(\text{thd})_2$ bei ca. 235°C [60] liegen, sie darf jedoch nicht so hoch sein, daß es zur Zersetzung der Precursoren und zum Festbrennen der Zersetzungsrückstände im Verdampfer kommt.

In Abbildung 5.13 ist das Flußdiagramm der MOCVD-Anlage mit DLI-25C wiedergegeben. Alle mit V1.x bezeichneten Ventile befinden sich auf dem Gasverteilungspanel der MOCVD-Anlage, die Ventile V2.x gehören zum DLI. Im Gegensatz zum Ultraschallverdampfer benötigt das DLI einen Trägergasstrom Q_{carr} , der dem Verdampfer über MFC 3 zugeführt wird. Zur Ermittlung des optimalen Trägergasflusses wurde Q_{carr} zwischen 0 und 150 sccm variiert. Die maximale Wachstumsrate ergab sich bei $Q_{\text{carr}}=50$ sccm, dieser Wert wurde dann bei allen weiteren Versuchen beibehalten.

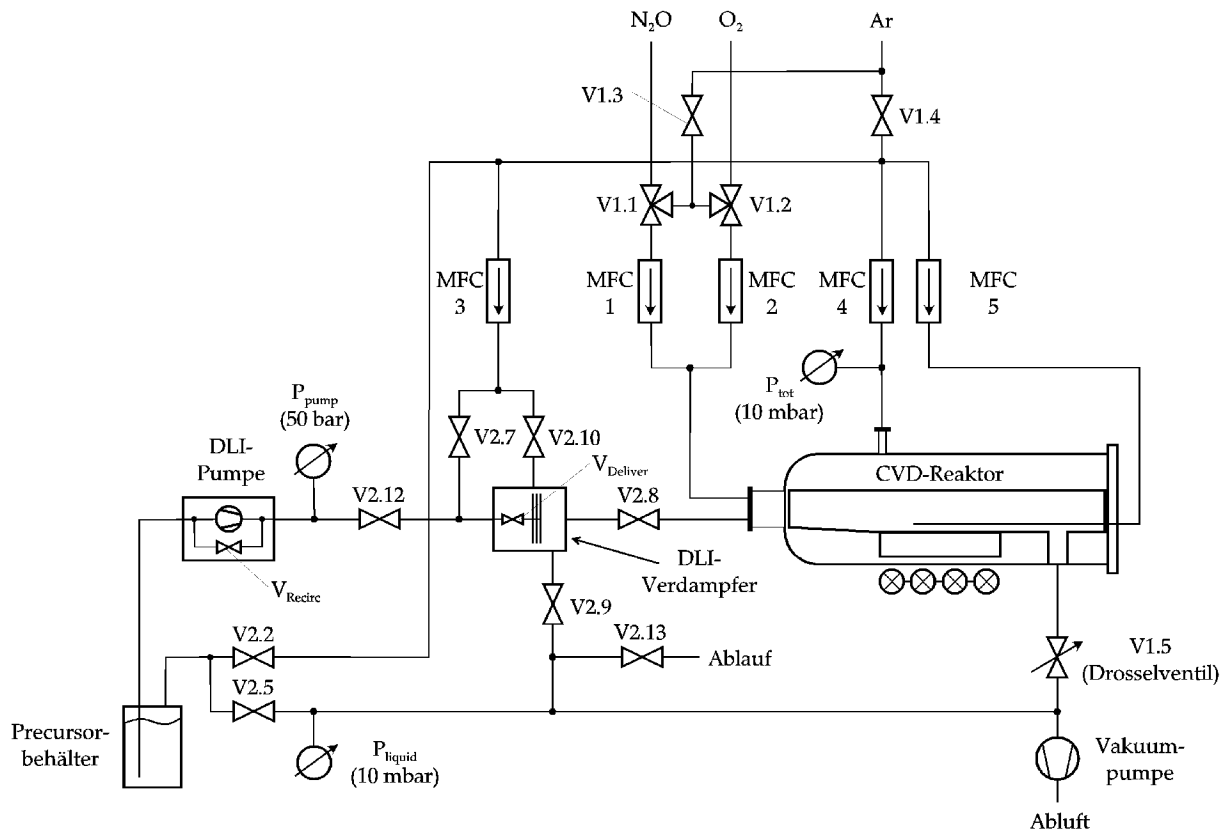


Abbildung 5.13: MOCVD-Versuchsanlage mit Verdampfersystem MKS DLI-25C. Die mit V1.x bezeichneten Ventile gehören zum MOCVD-System, die Ventile V2.x zum DLI.

Der Precursorcocktail wird von der DLI-Pumpe in den Verdampfer befördert und dort durch einen Scheibenstapel gepreßt. Das genaue Funktionsprinzip des Verdampfersystems wurde bereits in Kapitel 3.5.2 beschrieben. Mit Hilfe des Trägergases aus MFC 3 und V2.10 wird der erzeugte Precursordampf abtransportiert. Da bei einem Kontaktverdampfersystem eine Alterung des Precursors unmittelbar vor dem Verdampferelement nicht ausgeschlossen werden kann, wurde eine Run/Vent-Umschaltung vorgesehen. Über die beiden Hochtemperaturventile V2.8 und V2.9 kann der Dampf wahlweise in den Reaktor oder direkt in die Prozeßabluft geleitet werden. Auf diese Weise ist es möglich, vor Beginn der eigentlichen Abscheidung bereits eine bestimmte Menge Precursorlösung durch den Verdampfer zu leiten und so den Scheibenstapel zu spülen. Der DLI-Verdampfer wurde mit 99 Scheiben und einem harten Federsatz bestückt.

Diese Kombination wird von MKS für empfindliche Precursoren bei kleinen Flußraten empfohlen [101]. Der Druck im Precursorbehälter betrug 0,5 bar.

Da in einem Kontaktverdampfersystem die Precursorlösung mit heißen Oberflächen in Berührung kommt, müssen ausreichende Spül- und Reinigungsmöglichkeiten vorgesehen werden. Aus diesem Grund ist die externe Beschaltung der beiden DLI-Baugruppen wesentlich aufwendiger als die des Ultraschallverdampfers, bei dem am Ende eines Arbeitstages lediglich der *LiquiFlow*-Controller mit Lösungsmittel durchgespült werden mußte. Zum Reinigen des Verdampfers wird anstelle der Precursormischung reines Lösungsmittel verdampft und über V2.9 abgepumpt. Anschließend können Pumpe (bei geschlossenem Eingangsventil V_{deliver}) und Verdampferkopf (bei geschlossenem V12) über das Ventil V2.7 mit Argon gespült werden. Der Verdampfer bleibt hierzu auf Betriebstemperatur. Bei stärkeren Verschmutzungen kann zur Feuchtreinigung des Scheibenstapels bei abgeschalteter Vakuumpumpe und abgekühltem System Lösungsmittel durch den Verdampfer gepumpt werden, welches über V2.9 und V2.13 in einen Auffangbehälter geleitet wird.

5.4.2. Abscheidung von Bariumtitanat

Um die Kurzzeit-Reproduzierbarkeit der Anlage zu testen, wurden unmittelbar hintereinander vier Versuche mit identischen Prozeßparametern durchgeführt. In Tabelle 5.3 sind die Ergebnisse zusammengefaßt. Die Probe BTO_112 gehört zu der Versuchsreihe, mit deren Hilfe der optimale Wert für den Trägergasstrom ermittelt wurde.

Probe	Ba/Ti-Verhältnis	Schichtdicke [nm]
BTO_112	1,02	76
BTO_114	1,00	84
BTO_115	1,01	82
BTO_116	0,96	78
BTO_117	1,00	82
Mittelwert	1,00	80
Standardabw.	0,023 / 2,3%	3,3 / 4,1%

Tabelle 5.3: Ergebnisse von aufeinanderfolgenden BaTiO_3 -Runs. Die Versuche wurden mit einem neuen Scheibensatz bei $T_s=665^\circ\text{C}$ durchgeführt. Für das Barium/Titan-Verhältnis liegt die Kurzzeit-Reproduzierbarkeit bei 2,3% und für die Schichtdicke bei ca. 4%.

Die Standardabweichung der Schichtdicke lag bei 4,1%, bei dem Barium/Titan-Verhältnis betrug sie 2,3%. Damit ist die Kurzzeit-Wiederholgenauigkeit des DLI in etwa genauso gut wie die des Ultraschallverdampfers. Die Langzeit-Reproduzierbarkeit erwies sich jedoch als problematisch, da sich der Scheibenstapel des DLI-Verdampfer nach einer gewissen Anzahl von Abscheidenvorgängen zusetzt. Eine weitere BaTiO_3 -Probe, die vier Wochen später unter identischen Bedingungen hergestellt wurde, wies

ein Barium/Titan-Verhältnis von $(\text{Ba}/\text{Ti})_{\text{F}}=0,65$ bei einer Dicke von 84 nm auf und unterschied sich damit deutlich von der restlichen Serie.

Zur Untersuchung des Schichtwachstums von Bariumtitanat wurden mehrere Serien von BaTiO_3 -Proben bei unterschiedlichen Temperaturen T_{S} und Zusammensetzungen der Precursurlösung $(\text{Ba}/\text{Ti})_{\text{L}}$ hergestellt. Dabei stellte sich heraus, daß das Barium/Titan-Verhältnis in den Proben sehr stark von dem Alter des Scheibenstapels abhängt. Abbildung 5.14 zeigt die Ergebnisse der Probenreihe, die aus einer Lösung mit $(\text{Ba}/\text{Ti})_{\text{L}}=1,0$ auf oxidierten Siliziumwafern abgeschieden wurde. Diese Versuchsreihe wurde zu Beginn der Untersuchungen durchgeführt, der Scheibenstapel war noch relativ neu. Vergleicht man diese Ergebnisse mit denen, die mit dem Ultraschallverdampfer gewonnen wurden, so stellt sich heraus, daß sowohl das Barium/Titan-Verhältnis $(\text{Ba}/\text{Ti})_{\text{F}}$ in den Schichten als auch die Schichtdicke von ihrer Größenordnung und Temperaturabhängigkeit her vergleichbar sind. XRD-Untersuchungen zeigen, daß die Proben auch einen ähnlichen Kristallisationsgrad aufweisen. Die mit dem Ultraschallverdampfer hergestellten BaTiO_3 -Versuchsreihen sind in Abbildung 6.14 und 6.16 in Kapitel 6.1 zusammengefaßt und werden dort noch näher diskutiert.

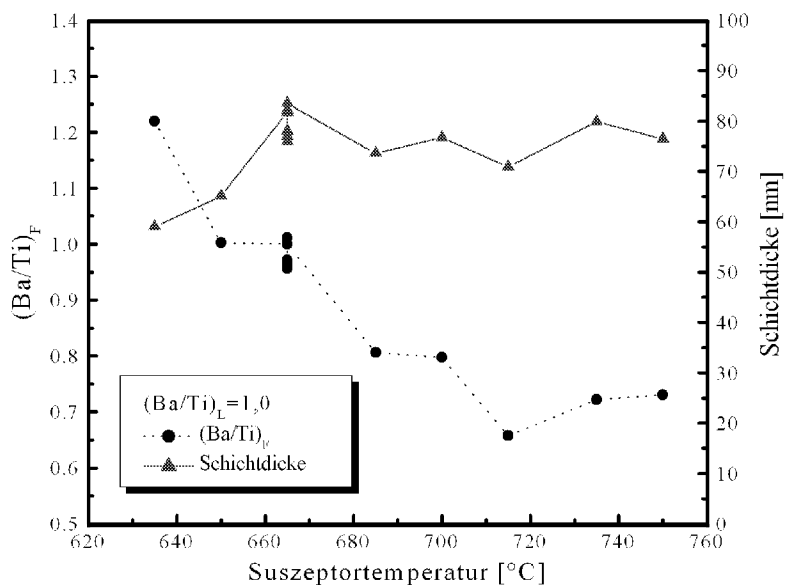


Abbildung 5.14: Zusammensetzung und Dicke der Probenreihe $(\text{Ba}/\text{Ti})_{\text{L}}=1,0$ auf SiO_2/Si -Wafern. Diese Werte entsprechen in etwa den mit dem Ultraschallverdampfer gewonnenen Ergebnissen (vgl. Kapitel 6.2.1)

Während der Versuche stellte sich heraus, daß mit zunehmendem Alter des Scheibenstapels der Titangehalt in den Proben ansteigt. Dies ist in Abbildung 5.15 gut zu erkennen. Diese Probenreihe wurde aus einer Lösung mit $(\text{Pb}/\text{Ti})_{\text{L}}=1,25$ auf SiO_2/Si -Substraten abgeschieden. Nach den Erfahrungen mit dem Ultraschallverdampfer (vgl. Abbildung 6.14) wären hier vorwiegend bariumreiche Schichten zu erwarten gewesen, stöchiometrische Schichten müßten bei ca. 740 °C entstehen. Statt dessen zeigen fast alle Proben einen deutlichen Titanüberschuß. Insbesondere die beiden zuletzt hergestellten Schichten bei $T_{\text{S}}=700$ °C und 735 °C enthalten kaum noch Barium.

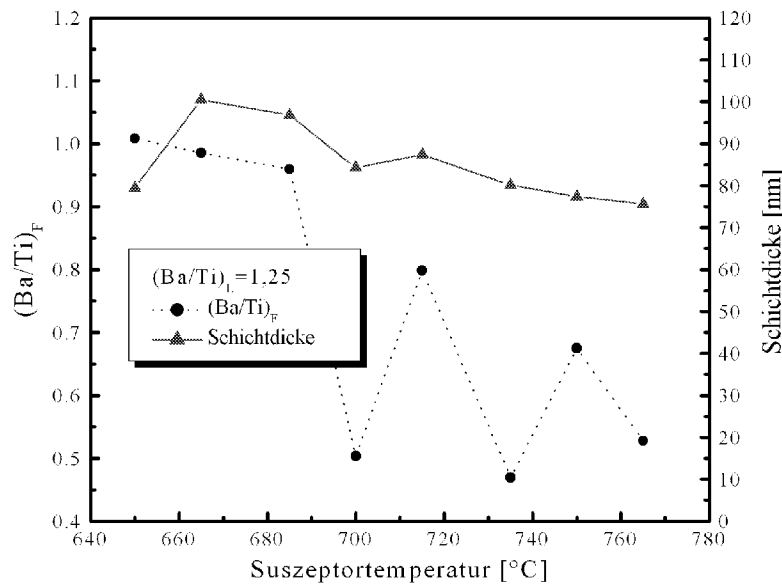


Abbildung 5.15: Zusammensetzung und Dicke der Probenreihe $(Ba/Ti)_L = 1,25$ auf SiO_2/Si -Wafeln. Verglichen mit den Werten aus Kapitel 6.2.1 weisen diese Proben einen relativ hohen Titangehalt auf.

Der Titanüberschuß in den Bariumtitanat-Schichten korreliert mit der Verschmutzung des Scheibenstapels, der sich trotz täglicher Reinigung mit Cyclohexan bereits nach wenigen Runs mit verbrannten Precursorrückständen zusetzt. Der Verschmutzungsgrad des Verdampferes lässt sich von außen überwachen, in dem der Druck P_{pump} hinter der DLI-Pumpe gemessen wird. Zu diesem Zweck ist in der Precursorleitung ein kapazitiver Druckaufnehmer installiert (siehe Anlagen-Flußdiagramm in Abbildung 5.13), der zeitliche Verlauf des Druckes kann mit einem Y(t)-Schreiber aufgezeichnet werden.

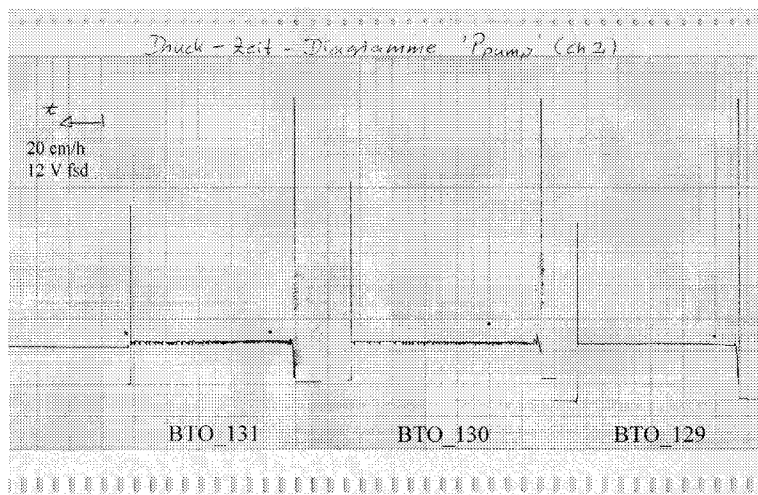


Abbildung 5.16: Leitungsdruck P_{pump} vor dem Verdampfer bei Verwendung eines neuen Scheibensatzes. Das Papier läuft von links nach rechts, d.h. die Aufzeichnung beginnt auf der rechten Seite. Papiervorschub 20 cm/h, Vollausschlag 12 V.

Abbildung 5.16 zeigt den Verlauf des Leitungsdruckes bei Verwendung eines neuen Scheibensatzes. Während der Abscheidung ist der Druck gleichmäßig konstant und liegt bei $P_{pump} = 5$ bar. Die Spitzen vor und nach dem Abscheidvorgang entstehen, wenn das Eingangsventil $V_{Deliver}$ des Verdampfers geschlossen ist, die Pumpe aber schon bzw. noch läuft. Der Druck steigt dann auf einem Maximalwert von $P_{pump} = 24$ bar an. In den

Pausen zwischen den Runs sinkt der Leitungsdruck bis auf den Innendruck der Precursorflasche (0,5 bar) ab, da die Pumpe durch das Ventil V_{Recirc} überbrückt wird.

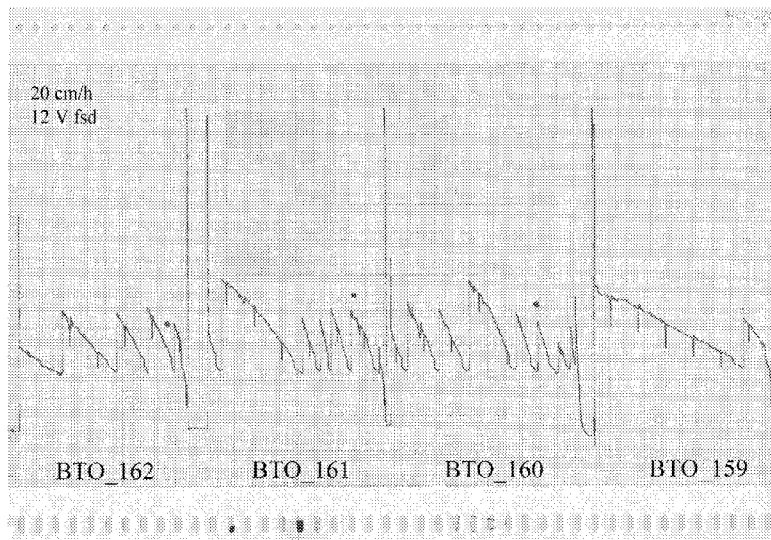


Abbildung 5.17: Druckverlauf nach 30 Runs. Bedingt durch den teilweise verklebten Scheibenstapel steigt P_{pump} bis auf 12 bar an, um dann abrupt wieder abzufallen.

Ein völlig anderer Druckverlauf ergibt sich mit einem verschmutzten Scheibensatz. Die in Abbildung 5.17 wiedergegebene Kurve wurde an einem Verdampferelement aufgenommen, daß bereits 30 Runs im Einsatz war. Hier steigt der Druck bis auf 12 bar an, um dann abrupt wieder abzufallen. Dieser Druckabfall wird häufig durch ein klickendes Geräusch begleitet. Durch zersetzte Precursorreste kleben die einzelnen Scheiben des Verdampferelementes zusammen, so daß der Leitungsdruck stark ansteigt. Wenn die Kraft ausreichend groß wird, bricht das verklebte Scheibenpaket an einer Stelle auf und läßt Precursorklösung austreten, was zu einem schlagartigen Abfall des Druckes führt.

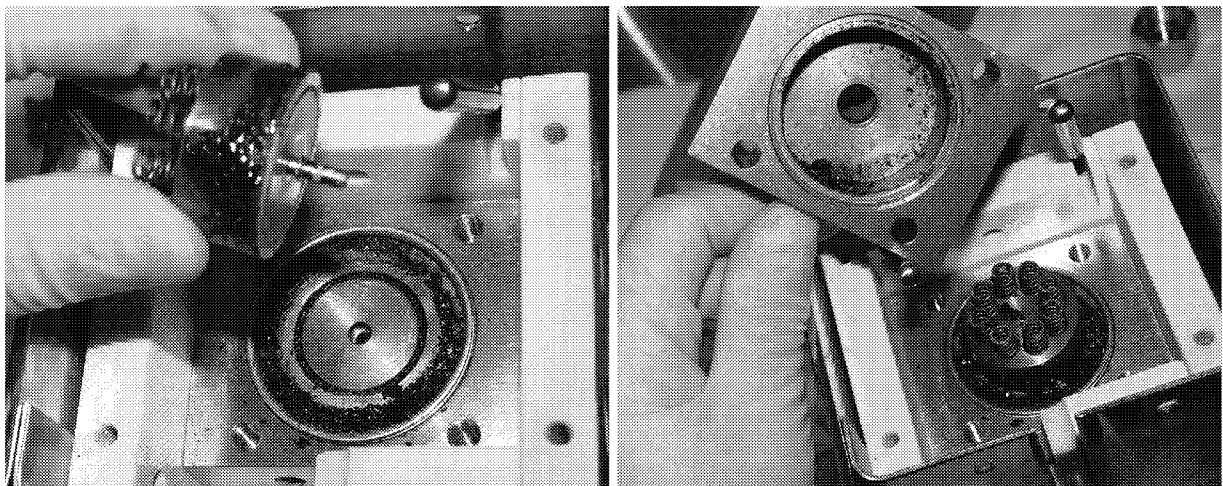


Abbildung 5.18: Links DLI-Scheibenstapel mit Amboß, rechts Innenansicht des Verdampferkopfes. Die festgebrannten Precursorreste sind deutlich zu erkennen.

Es ist nicht auszuschließen, daß der unregelmäßige Precursortransport Schwankungen in der Temperatur des Verdampferelementes zur Folge hat. Ein Absinken der Ver-

dampfertemperatur T_v wiederum kann dazu führen, daß einzelne Komponenten der Precursormischung, insbesondere der Barium-Precursor Ba(thd)_2 , ausfallen. Die durch die Verdunstungskälte ausgefallenen Komponenten können sich nun auf den Oberflächen zersetzen, was wiederum zu einer stärkeren Verschmutzung des Systems führt. Dieser Mitkopplungsprozeß hat zur Folge, daß die Anlage nur für einen relativ kurzen Zeitraum störungsfrei funktioniert. Auf den Fotos in Abbildung 5.18 sind die festgebrannten Precursorrückstände deutlich zu erkennen.

Nach jeweils vier Abscheidevorgängen wurde die Anlage nach Herstellervorschrift gereinigt. Hierzu wurden zunächst Pumpe und Verdampfer mit 60 cm³ Cyclohexan durchgespült. Anschließend wurden die einzelnen Baugruppen abwechselnd mit Argon geflutet und wieder evakuiert, bis sämtliche Reste der Reinigungslösung abgepumpt waren. Obwohl diese Reinigungsprozedur relativ aufwendig ist, reichte sie nicht aus, um sämtliche Precursorrückstände zu entfernen. Im Scheibenstapel verbleibende Rückstände führen jedoch aufgrund des oben beschriebenen Mitkopplungsprozesses zu einer immer stärker werdenden Verschmutzung und schließlich zu einem Totalausfall des Systems.

Wie die durchgeführten Untersuchungen zeigen, ist das *DLI-25C* zur Abscheidung elektrokeramischer Dünnschichten aus Precursoren mit hohem Siedepunkt zwar grundsätzlich geeignet, jedoch im Betrieb sehr wartungsintensiv [102]. Mit einem frischen Scheibensatz ist die Qualität der produzierten Schichten mit der des Ultraschallverdampfers direkt vergleichbar. Die Standardabweichung aufeinanderfolgender Runs hat ebenfalls die gleiche Größenordnung. Aufgrund der verwendeten Präzisionspumpe würde man beim DLI eigentlich eine bessere Reproduzierbarkeit erwarten als bei dem Ultraschallverdampfer. Daher müssen die Ursachen für die hier auftretende Versuchsstreuung an einer anderen Stelle des Prozesses liegen, so kommen z.B. Schwankungen der Suszeptortemperatur aufgrund von Fluktuationen der Waferrotation in Frage.

Die kurze Standzeit des Verdampferelementes stellt den größten Nachteil des DLI dar. Hier ist nach 20 – 30 Runs ein Austausch des Verdampferelementes nötig, was eine industrielle Nutzung des Gerätes weitgehend ausschließt. Im Gegensatz dazu läßt sich der kontaktlose Ultraschallverdampfer nahezu unbegrenzt zur Verarbeitung von Erdalkali-thd-Precursoren einsetzen, da dort auch nach einigen hundert Abscheidungen noch keine nennenswerte Verschmutzung auftritt.

6. Untersuchte Schichtsysteme

Die Untersuchungen der Schichtsysteme wurden mit SrTiO_3 begonnen [122], da dies im Wachstum eine große Ähnlichkeit zu BaTiO_3 zeigt und hierfür mit $\text{Sr}(\text{thd})_2$ bereits ein in Diglyme ausreichend stabiler Precursor zur Verfügung stand, während der eingesetzte Barium-Precursor $\text{Ba}(\text{thd})_2$ di-tri speziell von der Firma Inorgtech [60][121] entwickelt wurde. Im Anschluß daran wurden Bariumtitanat- und Bleititanat-Schichten [124] hergestellt, die die Randpunkte des später diskutierten $(\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x})\text{TiO}_3$ -Mischkristallsystems [123] darstellen.

Bei den im Folgenden diskutierten Nichtstöchiometrien wird von einer Zusammensetzung der Form $\text{A}_{2-x}\text{B}_x\text{O}_{3-\delta}$ ausgegangen. $x=1$ bezeichnet eine stöchiometrische Probe, mit einem Verhältnis von Strontium zu Titan $(\text{Sr}/\text{Ti})_{\text{F}}=(2-x)/x=1$. Die Angabe eines Ionenüberschusses ist immer auf die Idealstöchiometrie bezogen, d.h. eine Schichtzusammensetzung $(\text{Sr}/\text{Ti})_{\text{F}}=1,1$ entspricht 10 at% Strontiumüberschuß, $(\text{Ba}/\text{Ti})_{\text{F}}=0,91$ ergibt 10 at% Titanüberschuß. Der Index „F“ bei der Angabe des Kationenverhältnisses steht für „film“, also für die Zusammensetzung einer Dünnschicht. Die Zusammensetzung einer Precursorlösung wird mit „L“ indiziert, was für „liquid“ steht. Alle Stöchiometrieuntersuchungen beziehen sich nur auf die Metallionen, Sauerstoff wird nicht betrachtet.

Die Analyse der Schichtzusammensetzung erfolgte zuerst mittels Rutherford-Rückstreuungsspektroskopie (RBS), später dann durch sequentielle Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF). Diese Methoden wurden bereits in Kapitel 4.2 vorgestellt. Da beide Verfahren zunächst nur die Massenbelegungen der Elemente ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) liefern, Schichtdicken bzw. Wachstumsraten jedoch anschaulicher zu vergleichen sind, wurden die Massenbelegungen nach der Messung in Schichtdicken umgerechnet. Da die exakten Dichten der Proben, in die u.a. Zusammensetzung und Porosität mit eingehen, nicht bekannt sind, wurde von den theoretischen Dichten $\rho_{\text{SrTiO}_3}=5,11 \text{ g}/\text{cm}^3$ bzw. $\rho_{\text{BaTiO}_3}=6,01 \text{ g}/\text{cm}^3$ ausgegangen. Zur Überprüfung der XRF-Daten wurde zusätzlich bei einem Teil der Proben die Massenzunahme Δm gravimetrisch ermittelt. Diese Massenzunahme bezogen auf die Probenfläche entsprach relativ exakt den durch XRF bestimmten Massenbelegungen. Für Bariumtitanat lag die Abweichung bei ca. 1%, bei Strontiumtitanat war sie etwas höher und betrug ca. 6%.

Die in den Diagrammen der folgenden Kapitel aufgetragenen Wachstumsraten wurden alle aus den XRF- bzw. RBS-Dicken berechnet. Bei den auf platiniierten Substraten abgeschiedenen Proben wurde die Schichtdicke nach erfolgtem Aufbringen und Strukturieren der Topelektroden mit dem *Dektak*³-Profilometer gemessen. Diese Werte wurden als Grundlage für die elektrischen Messungen verwendet.

6.1. SrTiO₃

Strontiumtitanat-Dünnschichten wurden zunächst auf reinen Siliziumwafern abgeschieden. Um eine elektrische Charakterisierung der Schichten durchführen zu können, wurde anschließend ein Teil der Versuche auf Pt/TiO₂/SiO₂/Si-Substraten wiederholt. In Tabelle 6.1 sind die verwendeten Prozeßparameter zusammengefaßt. Das Verhältnis von Strontium zu Titan in der Precursorlösung („(Sr/Ti)_L“) lag zwischen 0,667 und 1,25, wobei die Konzentration des Elementes, welches in geringerem Anteil eingewogen wurde, auf 0,025 M festgelegt wurde. Auf diese Weise ergeben sich z.B. bei einer Lösung mit (Sr/Ti)_L=1,25 für die einzelnen Metallionen die Konzentrationen [Sr]=0,03125 M und [Ti]=0,025 M.

Substrattemperatur T_s	550 – 800 °C
Reaktordruck P_{tot}	2 mbar
Sauerstofffluß Q_{O_2}	120 sccm
Lachgasfluß Q_{N_2O}	120 sccm
Spülfluß Q_{pur}	100 – 150 sccm
Waferrotation Q_{GFR}	0,5 sccm
Precursorfluß Q_{Pre}	20 g/h
Verdampfertemperatur T_V	245°C
Abscheidezeit t_d	typ. 12,5 min

Tabelle 6.1: Abscheidebedingungen zur SrTiO₃-Herstellung

6.1.1. Schichtwachstum

Wie in Abbildung 6.1a) zu erkennen ist, hat die Suszeptortemperatur T_s einen großen Einfluß auf die Zusammensetzung der Probe. Das Strontium/Titan-Verhältnis (Sr/Ti)_F in der Schicht nimmt mit steigender Temperatur zunächst relativ steil ab. Oberhalb von ca. 700 °C erfolgt nur noch ein langsamer Abfall auf einen typischen Wert von (Sr/Ti)_F=0,6 bei T_s =750 °C und (Sr/Ti)_L=1,25. Stöchiometrisches Strontiumtitanat erhält man bei T_s =650 °C aus einer Precursorlösung mit (Sr/Ti)_L=1,25, für T_s =635 °C aus (Sr/Ti)_L=1,0 und bei T_s =615 °C mit (Sr/Ti)_L=0,8.

Aus dem relativ steilen Abfall der Kurven im Bereich stöchiometrischer Abscheidung folgt, daß bereits kleine Temperaturänderungen deutliche Abweichungen in der Probenzusammensetzung zur Folge haben. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erreichen ist es daher notwendig, auf möglichst konstante Wärmeübergänge zwischen Suszeptor und Probenhalter und zwischen Probenhalter und Wafer zu achten.

Abbildung 6.1b) zeigt drei senkrechte Schnitte durch das Diagramm in Abbildung 6.1a) und stellt damit den Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Precursorlösung (Sr/Ti)_L und der Schichtzusammensetzung (Sr/Ti)_F für verschiedene Suszeptortemperaturen her. Es ist deutlich zu erkennen, daß Strontium und Titan temperatur-

abhängig voneinander abweichende Einbauraten aufweisen, was auf ein unterschiedliches Verhalten der verwendeten Precursoren zurückzuführen ist. Die Einbaurrate des Strontiums ist bei $T_s=600^\circ\text{C}$ noch höher als die des Titans, oberhalb von 650°C ist sie dann niedriger. Mit wachsendem Strontiumgehalt der Precursorlösung nimmt auch das $(\text{Sr/Ti})_F$ -Verhältnis in der Probe langsam zu, die Steigung liegt zwischen 0,3 und 0,5.

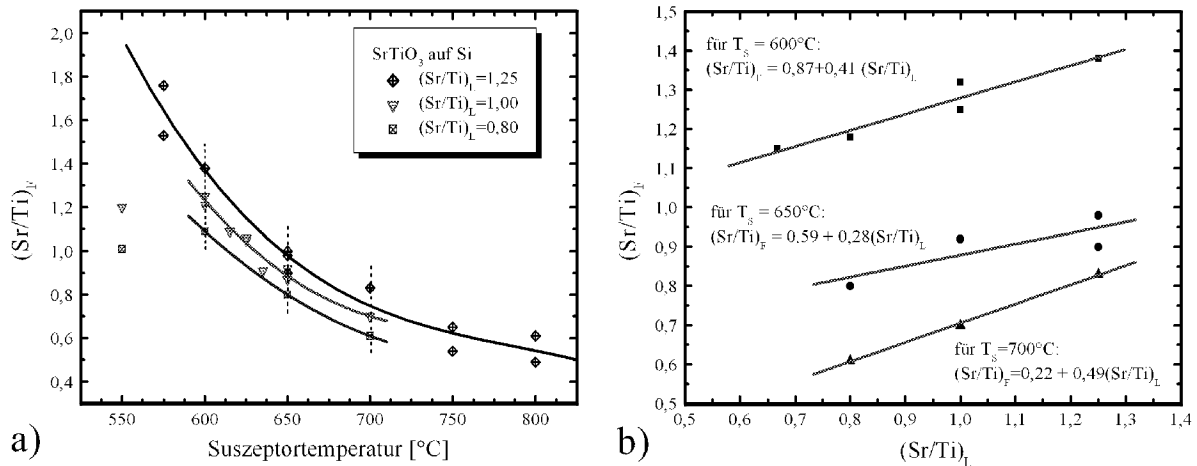


Abbildung 6.1: Abhängigkeit der Schichtzusammensetzung $(\text{Sr/Ti})_F$ von a) der Suszeptortemperatur bei unterschiedlichen Precursormischungen und b) der Zusammensetzung der Precursorlösung $(\text{Sr/Ti})_L$ bei verschiedenen Temperaturen.

Mit den hier verwendeten Precursoren $\text{Sr}(\text{thd})_2$ und $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{thd})_2$, gelöst in Tetrahydrofuran, haben Kang, Hwang et al. [81] in einem Vertikalreaktor mit Showerhead SrTiO_3 -Schichten hergestellt, deren Zusammensetzung in einem weiten Bereich unabhängig von der Suszeptortemperatur ist. Dies zeigt, daß die Geometrie des verwendeten Reaktors einen sehr großen Einfluß auf die Eigenschaften des MOCVD-Prozesses hat.

Die Abhängigkeit der Wachstumsrate von der Suszeptortemperatur ist in Abbildung 6.2 sowohl linear als auch in Form eines Arrhenius-Diagrammes dargestellt. Für die Abscheidung auf Silizium lagen die Wachstumsraten der SrTiO_3 -Schichten zwischen 0,9 und 7,3 nm/min, was bei einer konstanten Abscheidezeit von $t_d=12,5$ min zu Schichtdicken zwischen 11 und 92 nm führt. Genau wie die Schichtzusammensetzung ist auch die Wachstumsrate stark temperaturabhängig, sie steigt bis ca. 700°C exponentiell mit der Suszeptortemperatur an und fällt oberhalb von 700°C wieder stark ab. Dieser Abfall kann dadurch erklärt werden, daß bei diesen hohen Temperaturen bereits ein großer Teil der Precursoren im Einlaßbereich des Reaktors zersetzt und abgeschieden wird und somit das Substrat gar nicht mehr erreicht.

Aus dem Arrhenius-Plot wurde über einen Fit durch die Meßwerte zwischen 575°C und 650°C eine Aktivierungsenergie von 0,71 eV (entspricht 68,8 kJ/mol) ermittelt. Aus dem beobachteten exponentiellen Anstieg läßt sich ableiten, daß der Abscheideprozeß unterhalb von 700°C durch die Reaktionskinetik begrenzt wird. Die auf diese Weise

bestimmte Aktivierungsenergie muß jedoch als effektive Energie angesehen werden, in der alle wachstumsbegrenzenden Prozessschritte zusammengefaßt sind und die somit keinem einzelnen Schritt, wie etwa der Oberflächendiffusion oder der Abspaltung einzelner Precursorkomponenten, zuzuordnen ist.

Die hier beobachtete Übergangstemperatur von 700 °C ist etwas höher als in der Literatur [125] angegeben, dort wurde bereits oberhalb 600 °C ein massentransportbegrenztes Wachstum angenommen. Beim Vergleich dieser Werte muß jedoch berücksichtigt werden, daß bedingt durch Strahlungsverluste die Temperatur auf der Waferoberfläche deutlich unter der gemessenen Suszeptortemperatur liegt.

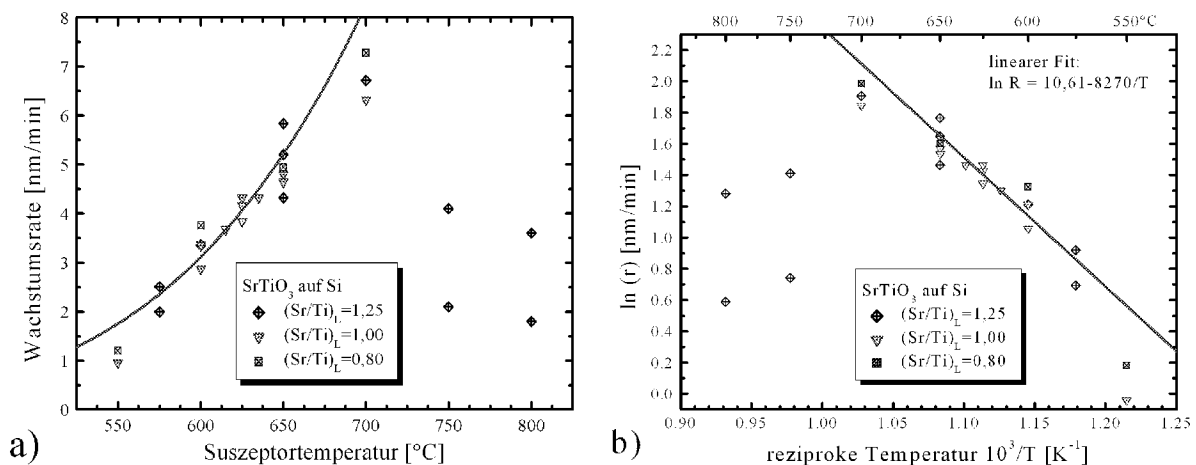


Abbildung 6.2: Einfluß der Suszeptortemperatur auf die Wachstumsrate. a) linear, b) in Arrhenius-Darstellung. Die durchgezogene Linie stellt eine Fitfunktion durch den Wertebereich zwischen 575 °C und 650 °C dar, aus der die effektive Aktivierungsenergie zu 0,71 eV bestimmt wurde.

Auf platinbeschichteten Substraten war bei identischen Prozeßbedingungen die Wachstumsrate ungefähr 50% höher als auf reinem Silizium. Ursache hierfür ist wahrscheinlich die Platinschicht selbst, die als Reflektor wirkt und für eine bessere thermische Ankopplung des Wafers an den Suszeptor sorgt. Die resultierende höhere Oberflächentemperatur hat eine erhöhte Wachstumsrate zur Folge. Hwang et al. haben beim Vergleich der Oberflächentemperaturen von Pt/SiO₂/Si- und SiO₂/Si-Wafern im Bereich von $T_s = 570 - 650$ °C Temperaturunterschiede von 30 – 50 °C feststellen können [126]. Aus dem Verhältnis der Wachstumsraten auf Si und Pt läßt sich mit Hilfe von Abbildung 6.2a) abschätzen, daß unter den hier verwendeten Prozeßbedingungen die Temperatur eines platiniierten Substrates ebenfalls etwa 50 °C über der eines reinen Si-Wafers liegen muß.

6.1.2. Strukturelle Charakterisierung

Die Röntgendiffraktogramme einer Reihe von SrTiO₃-Dünnschichten, die aus einer Lösung mit (Sr/Ti)_L = 1,25 hergestellt wurden, sind in Abbildung 6.3a) wiedergegeben. Bei einer Suszeptortemperatur von 550 °C lassen sich noch keine Reflexe kristalliner

Phasen feststellen. Die ersten SrTiO_3 -Peaks erscheinen bei 600 °C, ihre Intensität nimmt mit steigender Temperatur zu. Aus der Position des (200)-Peaks wurde für Filme in der Nähe der Stöchiometrie eine Gitterkonstante von $a=3,895\pm0,004$ Å bestimmt. Dieser Wert ist etwas kleiner als der für Bulk-Keramiken angegebene ($a=3,905$ Å [103]), was sich mit Zugspannungen in der Probe aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat erklären läßt. Aus gemessener und theoretischer Gitterkonstanten ergibt sich eine Querkontraktion von $\Delta l/l=0,256\%$, was einer Dehnung von ca. 0,77% in der Ebene entspricht. Werte in der gleichen Größenordnung wurden von Streiffer, Basceri et al. an $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ -Proben mit leichtem Ti-Überschuß gemessen [127].

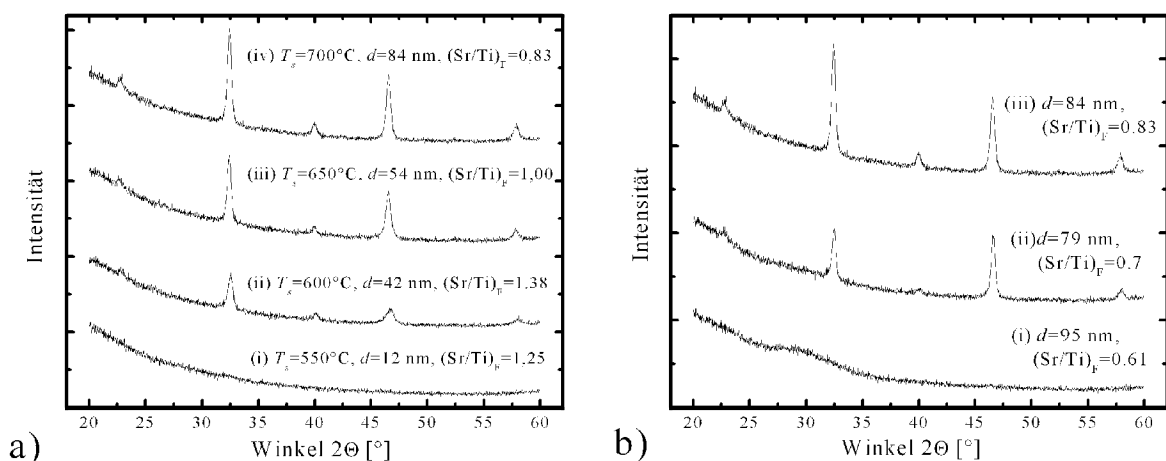


Abbildung 6.3: a) XRD-Scans von SrTiO_3 -Dünnschichten auf Si-Substraten, die bei (i) 550, (ii) 600, (iii) 650 und (iv) 700 °C aus einer Lösung mit $(\text{Sr/Ti})_L=1,25$ hergestellt wurden und unterschiedliche Dicken aufweisen, b) SrTiO_3 -Proben mit unterschiedlicher Zusammensetzung $(\text{Sr/Ti})_F$: (i) 0,61, (ii) 0,70, (iii) 0,83, abgeschieden bei 700 °C.

In den Diffraktogrammen zeigen sich keine Reflexe von Zweitphasen, auch nicht für die Proben, die einen deutlichen Strontium- oder Titanüberschuß aufweisen. In Abbildung 6.3b) sind die XRD-Diagramme dreier bei 700 °C gewachsener Schichten mit unterschiedlichem Titanüberschuß gegenübergestellt. Die Probe mit $(\text{Sr/Ti})_F=0,61$ (das entspricht einem Titanüberschuß von 64 at%) ist noch vollständig amorph, wogegen bei $(\text{Sr/Ti})_F=0,7$ (43 at% Ti-Überschuß) und $(\text{Sr/Ti})_F=0,83$ (21 at% Ti-Überschuß) bereits deutliche SrTiO_3 -Peaks festzustellen sind. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits in [129] und [132] beschrieben, dort wird als untere Grenze für das Auftreten von SrTiO_3 -Reflexen ein Sr/Ti-Verhältnis von 0,7 angegeben. In [132], [133] wird von einer Verschiebung der Vorzugsorientierung von (110) hin zu (200) für titanreiche Filme berichtet. Diese Tendenz wird durch Kurve (ii) in Abbildung 6.3b) bestätigt, sie ist ansonsten jedoch bei den hier diskutierten Schichten nur schwach ausgeprägt.

XRD-Untersuchungen der auf den platinieren Wafern aufgewachsenen Schichten zeigten ebenfalls ausschließlich Pt- und SrTiO_3 -Peaks, keine Zweitphasen. Aus den

Halbwertsbreiten der SrTiO_3 -Peaks läßt sich ableiten, daß auf Platin und auf Silizium abgeschiedenen Schichten vergleichbare Kristallitgrößen aufweisen.

6.1.3. Morphologische Charakterisierung

Abbildung 6.4 bis 6.6 zeigen die Morphologie unterschiedlicher SrTiO_3 -Dünnschichten in SEM- und TEM-Aufnahmen. Die Proben wurden bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 600 °C und 700 °C aus einer Lösung mit $(\text{Sr/Ti})_{\text{L}}=1,25$ hergestellt. Sie besitzen daher auch unterschiedliche Stöchiometrien, so daß ein Einfluß des jeweiligen A- und B-Platz-Überschusses auf die Morphologie der Schicht zu berücksichtigen ist.

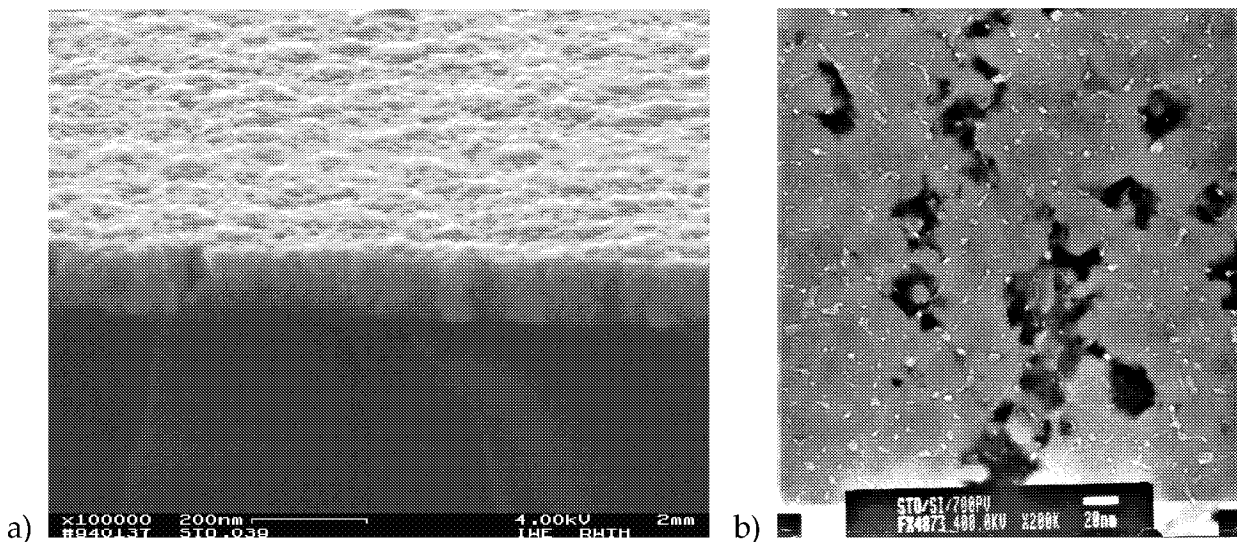


Abbildung 6.4: a) SEM-Aufnahme der Bruchkante und b) TEM-in plane-Ansicht der bei 700 °C abgeschiedenen SrTiO_3 -Schicht STO_039 mit der Zusammensetzung $(\text{Sr/Ti})_{\text{F}}=0,83$.

Die bei 700 °C abgeschiedene Probe in Abbildung 6.4 hat die Zusammensetzung $(\text{Sr/Ti})_{\text{F}}=0,83$. Sie zeigt eine vorwiegend kolumnare Struktur, bei der die Säulen jedoch häufig unterbrochen sind. Die mittlere Korngröße liegt bei ca. 25 nm, dies ist auch in der Aufsicht in Abbildung 6.4b) gut zu erkennen. Dunkel wiedergegeben sind die Körner, die sich relativ zum einfallenden Elektronenstrahl in Bragg-Stellung befinden. Bei den feinen hell dargestellten Strukturen handelt es sich um Poren entlang der Korngrenzen [128]. Da kein rein kolumnares Wachstum vorliegt, überlappen sich die Strukturen teilweise. In Abbildung 6.5 sind zwei Proben dargestellt, die bei niedrigeren Temperaturen hergestellt wurden. Die stöchiometrische Schicht in Abbildung 6.5a) zeigt eine ähnliche Säulenstruktur wie die zuvor diskutierte titanreiche Probe. Im Gegensatz hierzu sind bei der Probe in Abbildung 6.5b), deren Zusammensetzung $(\text{Sr/Ti})_{\text{F}}=1,25$ beträgt, nur sehr unscharfe Korngrenzen zu sehen. Aus den TEM-Aufnahmen in Abbildung 6.6 läßt sich entnehmen, daß diese strontiumreiche Schicht aus feinen Kristalliten besteht, die in eine amorphe Matrix eingebettet sind [128]. Definierte Korngrenzen sind hier in der in plane-Ansicht nicht zu erkennen.

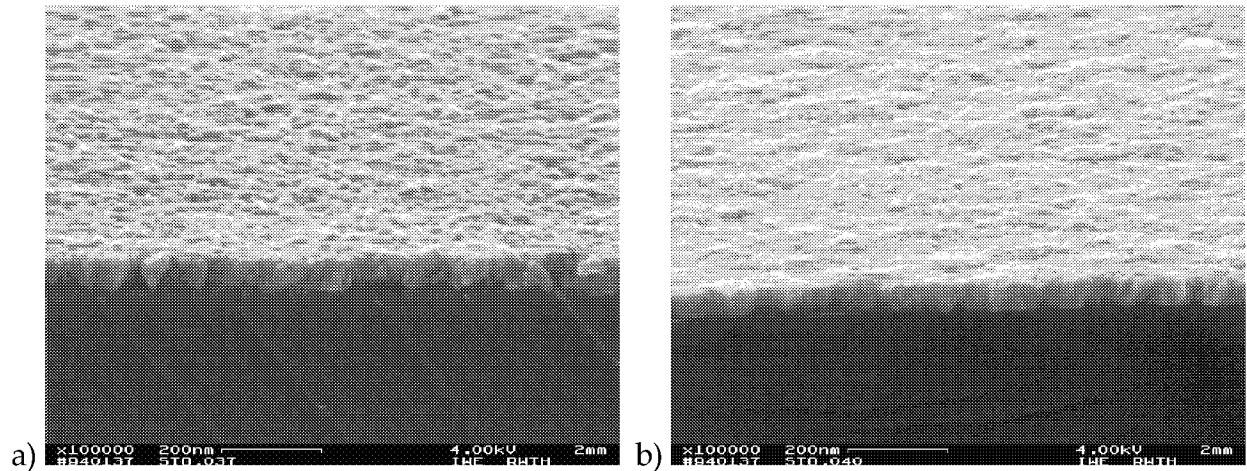


Abbildung 6.5: SEM-Aufnahmen der Proben a) STO_037, gewachsen bei 650 °C, mit $(\text{Sr/Ti})_F=1,0$ und b) STO_040, abgeschieden bei 600 °C, mit $(\text{Sr/Ti})_F=1,38$.

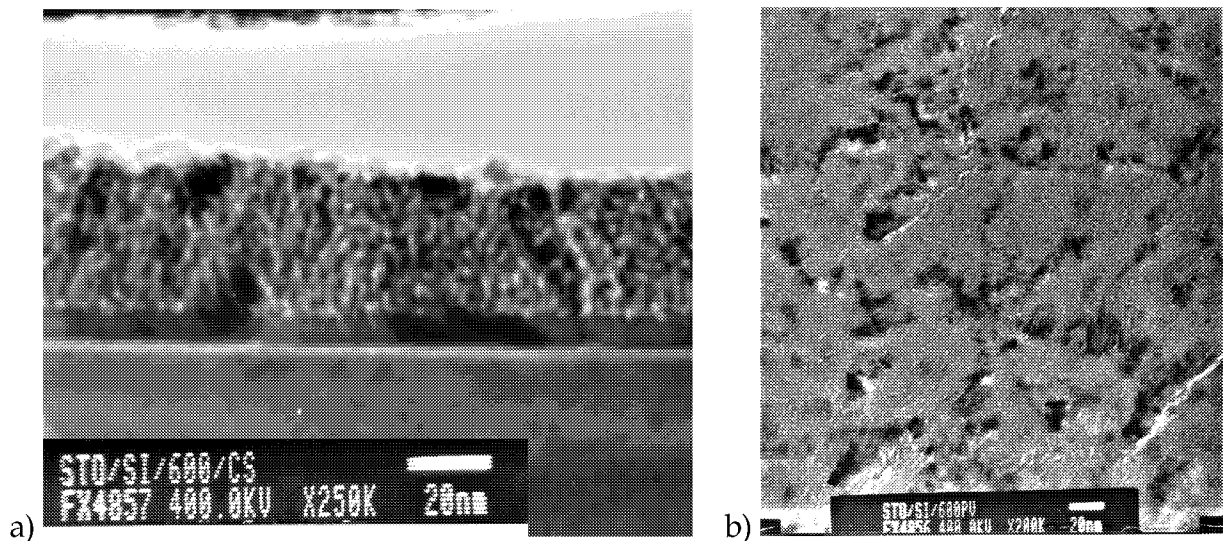


Abbildung 6.6: TEM-Aufnahmen (links cross section, rechts in plane) der Probe STO_034. Sie wurde bei 600 °C hergestellt und hat die Zusammensetzung $(\text{Sr/Ti})_F=1,38$.

Die in den SEM- und TEM-Aufnahmen beobachteten Strukturen sind konsistent mit den Ergebnissen der Röntgenuntersuchungen. In den XRD-Scans der bei 650 und 700 °C hergestellten Dünnschichten (Abbildung 6.3a), Kurve (iii) und (iv)) sind deutlich ausgeprägte Strontiumtitanat-Reflexe zu erkennen, wogegen die bei 600 °C gewachsene Schicht nur relativ kleine und verbreiterte Peaks zeigt (Kurve (ii) in Abbildung 6.3a)). Die Mikrostruktur der Schichten hängt allgemein sehr stark von dem verwendeten Substrat und den Wachstumsbedingungen ab. So wird in [130] und [133] zum Beispiel berichtet, daß sich bei der Abscheidung auf Pt-Substraten bei niedrigen Temperaturen in titanreichen Proben mehrere Lagen runder Körner bilden. Mit zunehmendem Strontiumüberschuß nehmen die Kristallite eine dreieckige Form an und die Schichten werden kolumnar. Bei den hier diskutierten Schichten, die auf Silizium gewachsen wurden,

zeigte sich ein umgekehrtes Verhalten: die titanreichen Proben sind nahezu kolumnar und die strontiumreichen polykristallin. Zum Erzielen einer definierten Mikrostruktur ist daher in jedem Fall eine exakte Kontrolle der einzelnen Prozeßparameter unter Berücksichtigung der Reaktorgeometrie erforderlich.

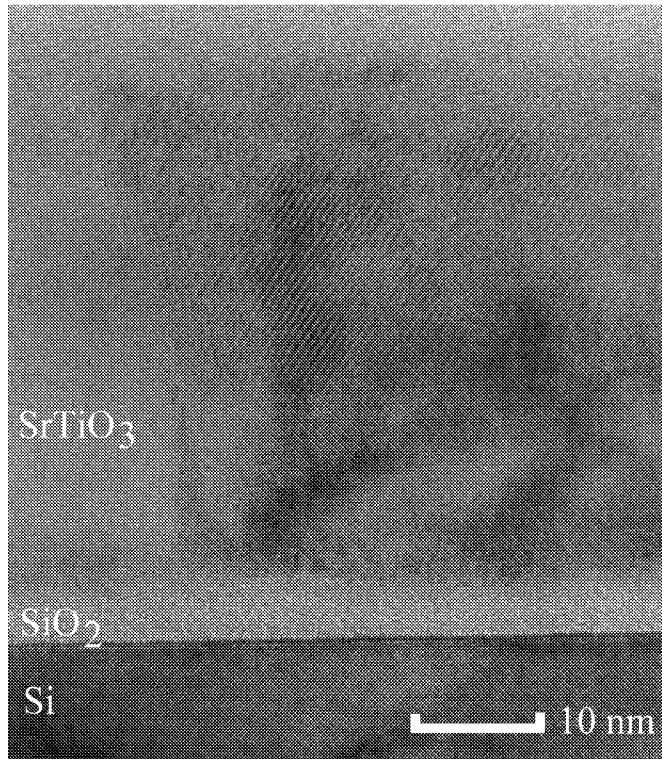


Abbildung 6.7: High Resolution TEM-Aufnahme der Probe STO_039 aus Abbildung 6.4. Zwischen dem Siliziumsubstrat und der SrTiO₃-Schicht befindet sich eine ca. 5 nm dicke Lage aus amorphem Siliziumdioxid [128].

Abbildung 6.7 zeigt eine hochaufgelöste TEM-Aufnahme des Interfaces der zuvor diskutierten Probe STO_039, die bei 700 °C abgeschieden wurde. Im linken Drittel des Bildes ist der Verlauf einer Korngrenze zu erkennen. Zwischen Substrat und SrTiO₃-Schicht befindet sich eine ca. 5 nm dicke Lage aus amorphem Siliziumdioxid [128]. Offensichtlich findet in der heißen CVD-Atmosphäre zu Beginn des Abscheidungsprozesses eine zusätzliche Oxidation der Silizium-Oberfläche statt, so daß das SrTiO₃-Wachstum nicht auf der Gitterstruktur des Siliziumwafers, sondern auf einem amorphen Untergrund beginnt.

6.1.4. Elektrische Eigenschaften

Ein Teil der zuvor beschriebenen Versuche wurde auf Pt/TiO₂/SiO₂/Si-Substraten wiederholt, um eine elektrische Charakterisierung der Dünnschichten zu ermöglichen. Da diese Schichten aufgrund der Dicke des Platins nicht mit RBS und aufgrund der TiO₂-Haftschicht nicht mit XRF analysiert werden konnten, mußte ihre Zusammensetzung anhand von Abbildung 6.1 abgeschätzt werden. Wie sich bei der Betrachtung der Wachstumsraten herausstellte, scheint die tatsächliche Oberflächentemperatur der platiniierten Wafer bei gleicher Suszeptortemperatur um ca. 50 °C höher zu sein als bei rei-

nem Silizium, so daß die Kurven in Abbildung 6.1 entsprechend nach links verschoben werden müssen. Der hier betrachtete Temperaturbereich hätte auf Siliziumwafern zu stöchiometrischen Proben geführt, auf Grund der Temperaturverschiebung weisen die Schichten jedoch alle einen Titanüberschuß auf.

Abbildung 6.8 zeigt den Betrag des Leckstromes in Abhängigkeit von der angelegten Feldstärke für eine Reihe von Strontiumtitanat-Proben, die aus einer Precursorlösung mit $(\text{Sr/Ti})_{\text{L}}=1,25$ hergestellt wurden. Die angelegte Spannung wurde von Null ausgehend schrittweise erhöht, nach einer Wartezeit von 25 Sekunden wurde dann der Leckstrom aufgezeichnet. Die Feldstärke ist auf die Bottomelektrode bezogen, d.h. bei einer positiven Feldstärke wirkt die Platinschicht unter dem Perowskit als Kathode. Um Alterungs- und Degradationseffekte auszuschließen, wurden positiver und negativer Ast der Kurven an benachbarten Kontakten aufgenommen. Die Dicken der Schichten liegen zwischen 77 und 114 nm.

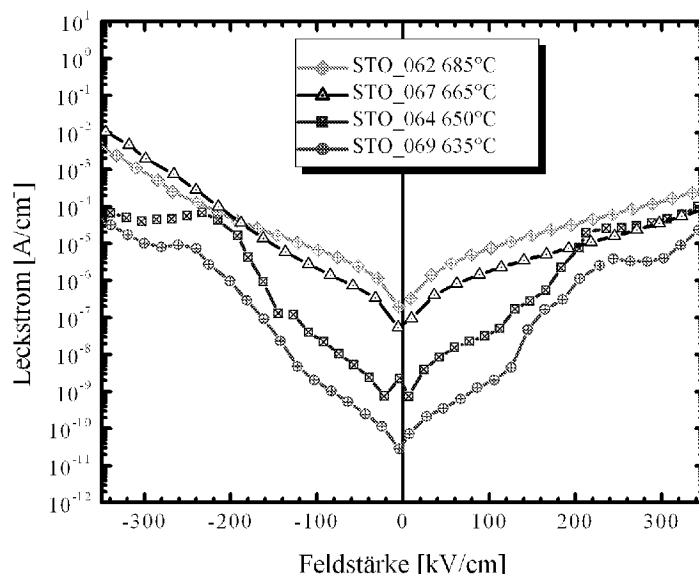


Abbildung 6.8: Leckstromkurven einer Serie von SrTiO_3 -Proben, die bei verschiedenen Temperaturen aus einer Lösung mit $(\text{Sr/Ti})_{\text{L}}=1,25$ hergestellt wurden. Für positive Feldstärken ist die Bottomelektrode Kathode, bei negativen Feldern wirkt sie als Anode.

Der Betrag des Leckstromes zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Abscheidetemperatur, er steigt mit zunehmender Temperatur über mehrere Größenordnungen an. In den XRD-Scans zeigen alle vier Proben eine ähnlich große Halbwertsbreite des (200)-Peaks, aus der sich eine mittlere Kristallitgröße von 24 nm berechnen läßt. Die Änderung des Leckstromes läßt sich daher vor allem auf die zunehmende Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung bedingt durch den Anstieg des Titangehaltes in der Schicht bei höheren Herstellungstemperaturen zurückführen. Geht man von der gleichen Temperaturabhängigkeit der Schichtstöchiometrie aus, wie sie in Abbildung 6.1 für Proben auf Si-Substraten dargestellt ist und nimmt eine ca. 50 °C höhere Oberflächentemperatur an, so ergeben sich für die hier untersuchten Proben Zusammensetzungen zwischen $(\text{Sr/Ti})_{\text{F}} \approx 0,8$ bei $T_{\text{S}}=635$ °C und $(\text{Sr/Ti})_{\text{F}} \approx 0,65$ bei $T_{\text{S}}=685$ °C. Dies entspricht einem Titanüberschuß von 25 bis 54 at%.

Die Größenordnung des Leckstromes ist mit den Zahlenwerten aus der Literatur vergleichbar [130], [131], [81]. In [130] wurde an einer 100 nm dicken stöchiometrischen SrTiO_3 -Schicht, die bei 600 °C abgeschieden wurde, eine Leckstromdichte von 10^{-7} A/cm^2 bei einer Feldstärke von 100 kV/cm gemessen. Dies entspricht dem Wert, der in Abbildung 6.8 für die Probe STO_064 angegeben ist und liegt eine Dekade über der an STO_069, der Probe mit dem geringsten Titanüberschuß, gemessenen Leckstromdichte.

Positiver und negativer Ast der Leckstromkurven verlaufen bei den Schichten, die bei niedrigeren Temperaturen gewachsen wurden, weitgehend symmetrisch. Im Gegensatz dazu zeigen die Proben, die bei 665 °C und 685 °C hergestellt wurden, einen etwas höheren Leckstrom bei negativen Feldstärken. Dieser Effekt wird üblicherweise auf Asymmetrien der Elektroden zurückgeführt [44].

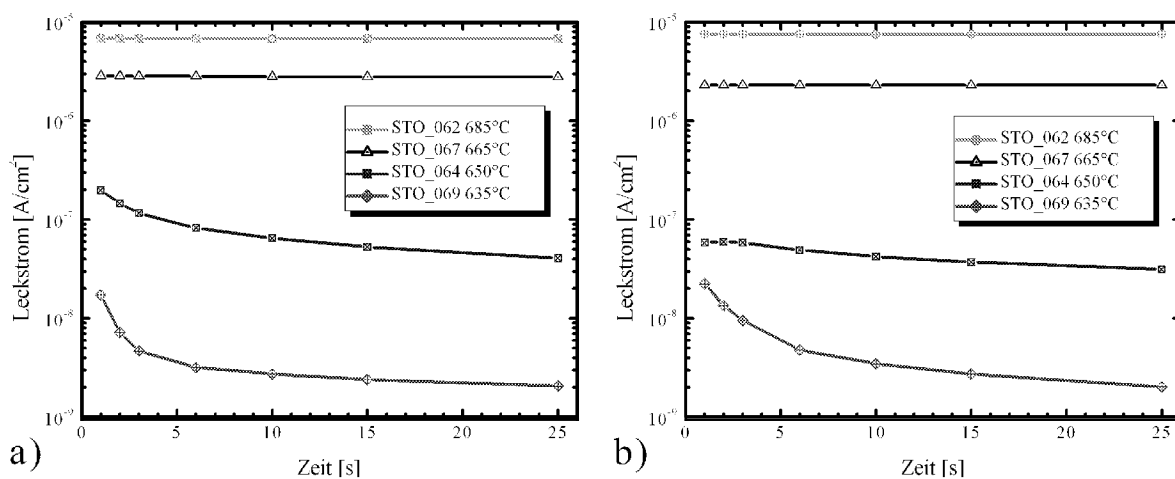


Abbildung 6.9: Zeitlicher Verlauf des Leckstromes bei einer Feldstärke von a) $E = -100 \text{ kV/cm}$, b) $E = +100 \text{ kV/cm}$. Die unterhalb von $T_s = 660^\circ\text{C}$ abgeschiedenen Schichten zeigen noch deutliche Relaxationseffekte.

Der zeitliche Verlauf der Leckströme bei einer Feldstärke von ca. 100 kV/cm ist in Abbildung 6.9 aufgetragen. Die Kurven im Diagramm a) wurden mit der Topelektrode als Kathode aufgenommen, im Diagramm b) dient die Bottomelektrode als Kathode.

Unabhängig von der Polarität zeigen die unterhalb von $T_s = 660^\circ\text{C}$ abgeschiedenen Schichten deutliche Relaxationseffekte, die jedoch nach 15 bis 25 s weitgehend abgeklungen sind. Daher kann davon ausgegangen werden, daß Abbildung 6.8 die tatsächlichen Leckströme der betrachteten Proben zeigt und die Ladeströme hier nach 25 s keine Rolle mehr spielen. Die bei 665 °C und 685 °C hergestellten Proben zeigen in Abbildung 6.9 keine Zeitabhängigkeit der Stromdichte, da in diesem Fall die relativ kleinen Relaxationsströme von dem relativ großen Leckstrom überdeckt werden.

In Abbildung 6.10 ist die Abhängigkeit der Dielektrizitätszahl ϵ_r und des Verlustfaktors $\tan \delta$ von der Suszeptortemperatur für zwei Serien von SrTiO_3 -Schichten dargestellt. Die beiden Schichtserien wurden aus verschiedenen Precursorlösungen herge-

stellt, die jedoch bei unterschiedlichen Temperaturen verarbeitet wurden, so daß die resultierenden Schichtzusammensetzungen wieder weitgehend identisch sind. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Dielektrizitätszahl mit zunehmendem Titangehalt der Probe von $\epsilon_r \approx 150$ auf $\epsilon_r \approx 80 - 100$ abnimmt, wogegen der Verlustfaktor in etwa konstant bleibt. Ein Einfluß der Pt-Substrate auf ϵ_r und $\tan \delta$, wie er bei der Bestimmung des Leckstromes auffiel, konnte hier nicht festgestellt werden.

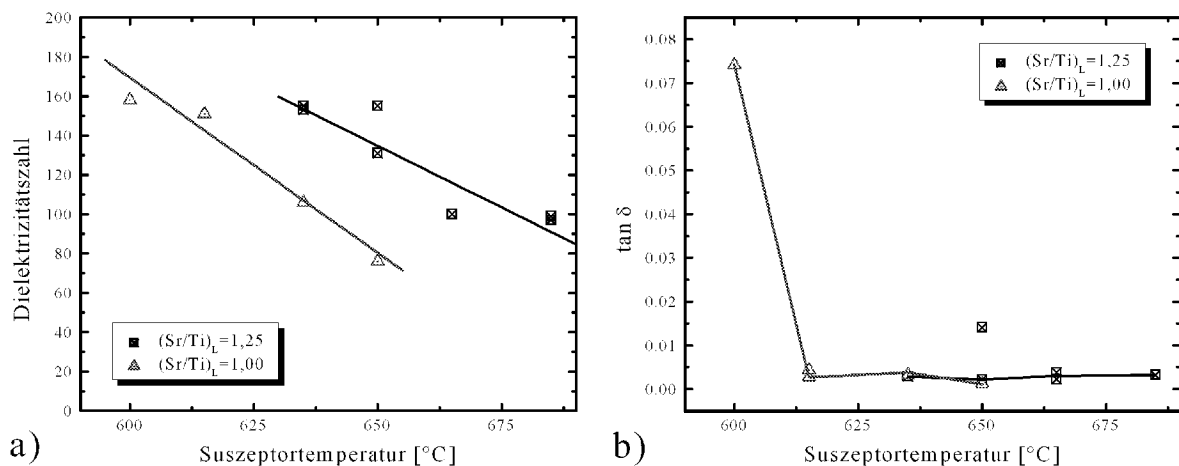


Abbildung 6.10: Relative Dielektrizitätszahl ϵ_r und Verlustfaktor $\tan \delta$ zweier Serien von SrTiO₃-Dünnschichten in Abhängigkeit von der Suszeptortemperatur T_s . ϵ_r nimmt mit steigendem Titangehalt ab, die Verluste sind weitgehend unabhängig von der Zusammensetzung.

Die gleiche Abhängigkeit vom Titangehalt wurde in [129] und [130] von Yamaguchi, Lesacherre et al. beschrieben. Ihre titanreichen MOCVD-Schichten wiesen bei vergleichbarer Dicke Dielektrizitätszahlen zwischen $\epsilon_r = 80$ (bei $(\text{Sr/Ti})_F \approx 0,72$) und $\epsilon_r = 120$ (bei $(\text{Sr/Ti})_F \approx 0,82$) auf, $\tan \delta$ lag unter 0,01. Durch zweistündiges Postannealing bei 600 °C unter Sauerstoff konnten sie die Permittivität um bis zu 50% erhöhen. Die Position des Maximums der Dielektrizitätskonstanten verschob sich durch diesen Annealing-Prozeß von $(\text{Sr/Ti})_F = 0,9$ hin zu $(\text{Sr/Ti})_F = 1$.

Der Einfluß einer Bias-Spannung auf zwei der zuvor diskutierten Proben ist in Abbildung 6.11 dargestellt. Die Dicke der SrTiO₃-Schichten beträgt hier 86 bzw. 102 nm für die bei 685 bzw. 635 °C hergestellte Probe. Beide Kurven zeigen leichte Unsymmetrien, die sich auf Unterschiede zwischen Top- und Bottomelektrode zurückführen lassen. Bei einer Feldstärke von $E = 200$ kV/cm liegt die Änderung der Kapazität mit der Bias-Spannung („tunability“) ungefähr bei $(C_{\max} - C_{\min})/C_{\max} \approx 7$ %. Deutlich zu erkennen ist in Abbildung 6.11b) der mit steigender Biasspannung zunehmende Einfluß des Leckstromes auf den Verlustfaktor $\tan \delta$.

Abbildung 6.12 zeigt für drei verschiedene Meßfrequenzen die Feldabhängigkeit der Permittivität und des Verlustfaktors einer SrTiO₃-Probe, die bei $T_s = 615$ °C aus einer

Lösung mit $(\text{Sr/Ti})_L=1,0$ gewachsen wurde. Die tunability dieser Probe liegt bei $(C_{\max}-C_{\min})/C_{\max}=4,9\%$, wenn die Änderung des Feldes 200 kV/cm beträgt.

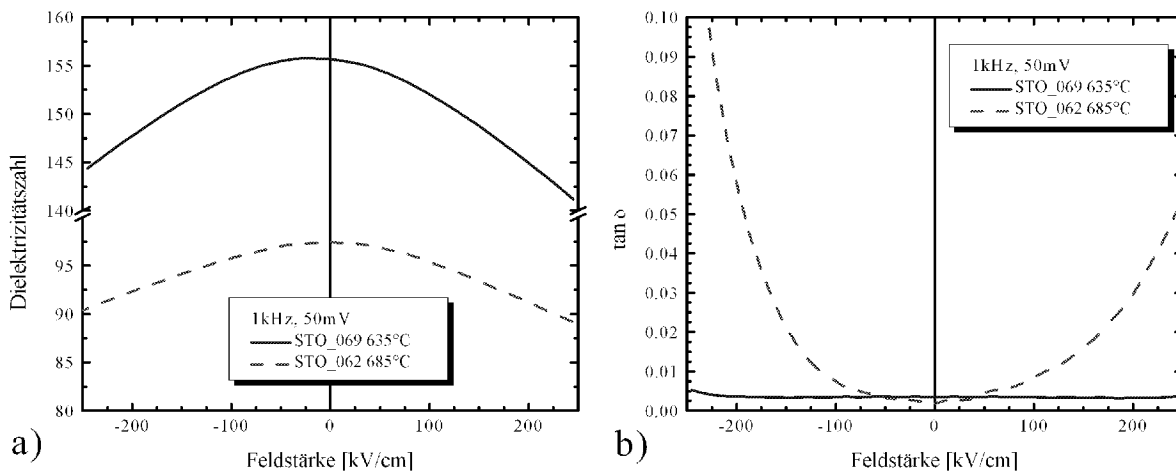


Abbildung 6.11: Spannungsabhängigkeit der Permittivität und des Verlustfaktors für zwei Strontiumtitanat-Proben, die bei 635°C bzw. 685°C aus einer Precursorlösung mit $(\text{Sr/Ti})_L=1,25$ hergestellt wurden.

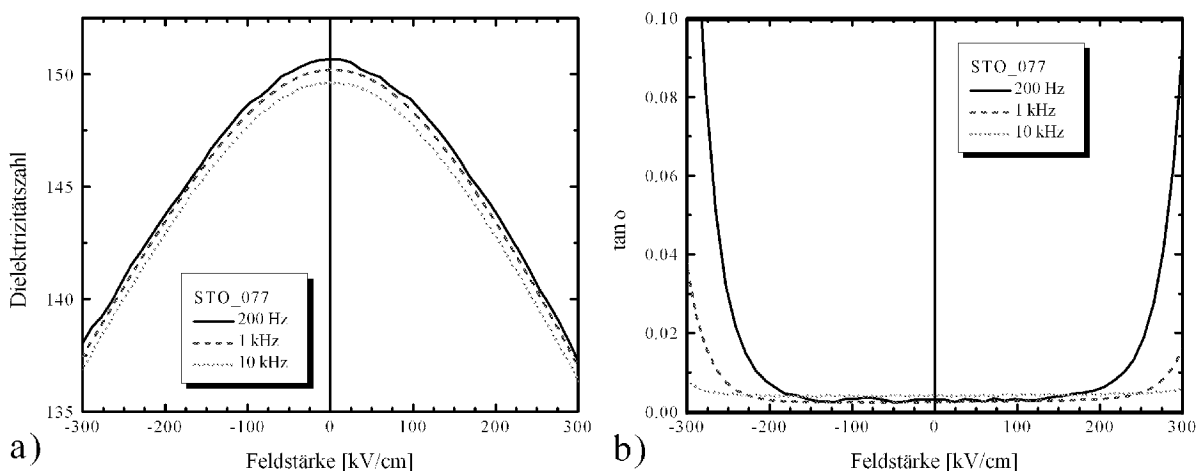


Abbildung 6.12: Spannungsabhängigkeit der Dielektrizitätszahl und des Verlustfaktors bei verschiedenen Frequenzen, gemessen an einer SrTiO_3 -Probe, die bei $T_s=615^\circ\text{C}$ aus $(\text{Sr/Ti})_L=1,0$ hergestellt wurde. Die Schichtdicke beträgt 83 nm.

Absolutwert und Kurvenverlauf der Dielektrizitätszahl ändern sich kaum mit der Meßfrequenz. Im Gegensatz hierzu hat die Frequenz einen relativ großen Einfluß auf den Verlauf der $\tan \delta$ -Kurve: Mit zunehmender Meßfrequenz verläuft die Kurve immer flacher, ihr minimaler Wert steigt jedoch an. Der Anstieg der $\tan \delta$ -Kurve zu höheren Feldstärken hin wird durch den Leckstrom der Probe verursacht, der dem beim Laden bzw. Entladen des Kondensators fließenden Relaxationsstrom überlagert ist. Bei höheren Frequenzen wird der Leckstrom vollständig vom Relaxationsstrom verdeckt und tritt deshalb nicht in Erscheinung. Ist die Meßfrequenz jedoch ausreichend klein, dann

hat der Relaxationsanteil des Ladestromes genügend Zeit abzuklingen, so daß der Leckstrom, der als resistiver Anteil der Impedanz wirkt, den Verlustfaktor ansteigen läßt.

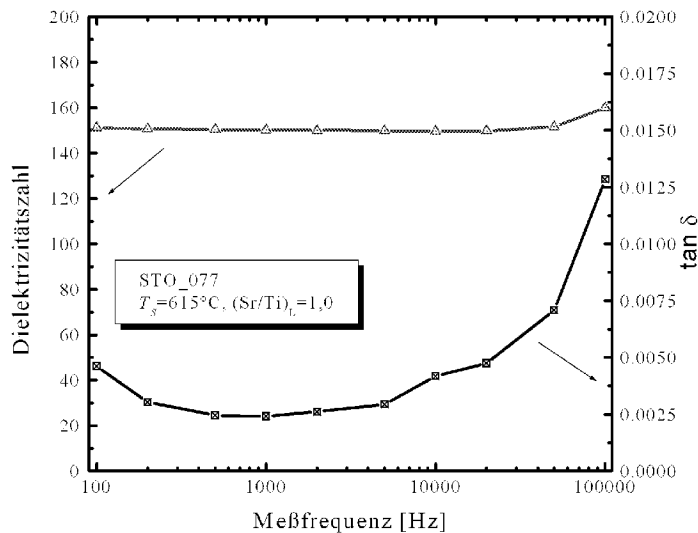


Abbildung 6.13: Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätszahl und des Verlustfaktors der SrTiO_3 -Dünnschicht aus Abbildung 6.12.

Die Dielektrizitätszahl ϵ_r und der Verlustfaktor $\tan \delta$ für eine Biasspannung von 0 V sind in Abbildung 6.13 noch einmal über der Meßfrequenz aufgetragen. Deutlich zu erkennen ist der leckstrombedingte Anstieg des Verlustfaktors zu niedrigen Frequenzen hin, der durch den Pol $1/(\omega C_p R_p)$ verursacht wird. Der Parallelwiderstand R_p beschreibt in diesem Fall den Leckstromanteil. Zu hohen Frequenzen hin steigen die Verluste ebenfalls an, was durch Serienwiderstände R_s des Meßaufbaus hervorgerufen wird, die in der Übertragungsfunktion die Nullstelle $\omega C_s R_s$ erzeugen [129][134]. Im Gegensatz zum Verlustfaktor $\tan \delta$ zeigt die Permittivität keine nennenswerte Abhängigkeit von der Meßfrequenz.

6.2. BaTiO_3

Zur Herstellung von Bariumtitanat-Dünnschichten wurden die gleichen Prozeßparameter und Lösungskonzentrationen verwendet wie zur SrTiO_3 -Abscheidung (vgl. Tabelle 6.1). BaTiO_3 wurde zunächst auf oxidierten Siliziumwafern gewachsen. Um eine elektrische Charakterisierung der Schichten durchführen zu können, wurde ein Teil der Versuche auf $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Substraten wiederholt.

6.2.1. Schichtwachstum

Bei der Abscheidung von BaTiO_3 -Dünnschichten trat neben der gewünschten Bariumtitanatphase auch eine Bariumcarbonat-Zweitphase auf. Es stellte sich heraus, daß die Entstehung dieser BaCO_3 -Phase stark von der Zusammensetzung der Precursorlösung und von der Suszeptortemperatur abhängt.

In Abbildung 6.14 ist die Abhängigkeit der Schichtstöchiometrie von der Suszeptortemperatur bei unterschiedlicher Zusammensetzung der Precursorlösung aufgetragen. Die Kurven lassen sich grob in zwei Bereiche unterteilen: Bei niedrigen Temperaturen (z.B. $T_s < 650$ °C für $(\text{Ba/Ti})_L = 1,0$) hängt die Schichtzusammensetzung sehr stark von der Suszeptortemperatur ab. Diese Proben haben einen Bariumüberschuß von mehr als 50 at% und zeigen bei XRD-Untersuchungen deutliche BaCO_3 -Peaks. Zu höheren Temperaturen hin fällt das $(\text{Ba/Ti})_F$ -Verhältnis steil ab, danach ändert sich die Zusammensetzung der Schichten nur noch relativ langsam. In diesem Bereich ist in den Röntgendiffraktogrammen nur noch die reine BaTiO_3 -Phase zu erkennen.

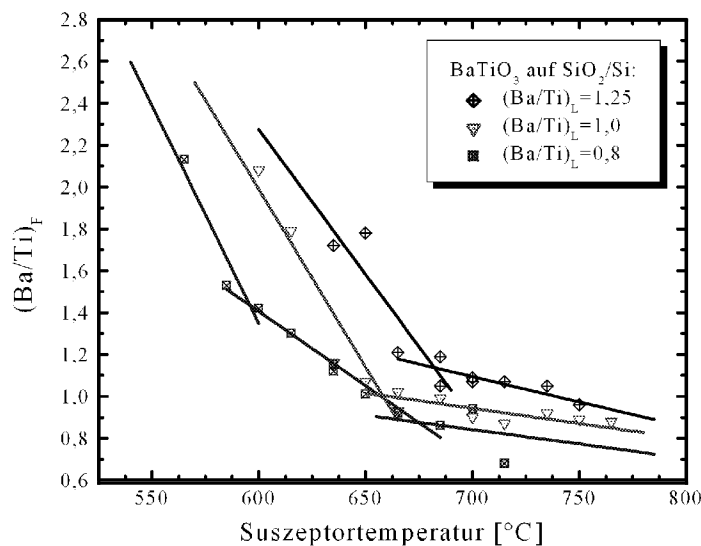


Abbildung 6.14: Zusammensetzung von auf SiO_2/Si -Substraten abgeschiedenen BaTiO_3 -Dünnschichten in Abhängigkeit von der Suszeptortemperatur für drei verschiedene Zusammensetzungen der Precursorlösung.

Während die beiden Regionen für bariumreiche Precursorlösungen noch deutlich voneinander getrennt sind, ist bei der Lösung mit $(\text{Ba/Ti})_L = 0,8$ ein relativ breiter Übergangsbereich zu erkennen. Stöchiometrische Schichten erhält man mit dieser Lösung bei ca. 650 °C, bei einer Mischung mit $(\text{Ba/Ti})_L = 1,25$ sind ca. 740 °C erforderlich. Da die Kurven zu höheren Temperaturen hin flacher verlaufen, ist hier eine bessere Reproduzierbarkeit der Stöchiometrie zu erwarten.

Um den Einfluß der einzelnen Precursoren auf die Schichtzusammensetzung untersuchen zu können, wurden in Abbildung 6.15 die bei der Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelten Zählraten für Barium und Titan als Arrhenius-Plot aufgetragen. Da die Schichten ausreichend dünn sind, verlaufen die Zählraten direkt proportional zur Massenbelegung der einzelnen Elemente. Zusätzlich wurde die in Kapitel 5.3 ermittelte Aktivierungsenergie für die Abscheidung von TiO_2 ($E_A = 1,17$ eV) in das Diagramm eingetragen.

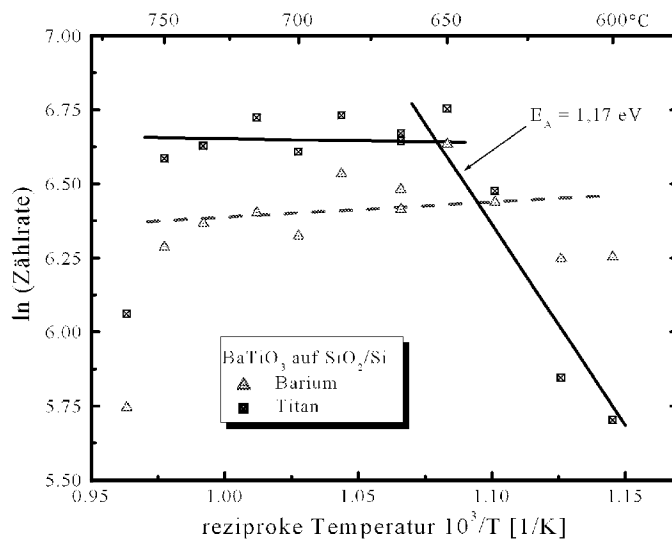


Abbildung 6.15: Verlauf der XRF-Zählraten in Abhängigkeit von der Suszeptortemperatur, aufgetragen in Arrhenius-Darstellung. Bei ausreichend dünnen Schichten sind die Zählraten proportional zur Massenbelegung der einzelnen Elemente. Zusätzlich eingetragen ist die für die Abscheidung von TiO_2 ermittelte Aktivierungsenergie $E_A = 1,17 \text{ eV}$.

Unterhalb von $T_s = 650 \text{ °C}$, d.h. für $10^3/T_s > 1,08 \text{ 1/K}$, stimmt der Anstieg der Titan-Einbaurate relativ gut mit der Aktivierungsenergie des reinen TiO_2 -Wachstums überein, zu höheren Temperaturen hin bleibt die Zählrate weitgehend konstant. Im Gegensatz hierzu zeigt die Einbaurate des Bariums nur geringe Änderungen über den gesamten Temperaturbereich, sie fällt mit zunehmender Temperatur langsam ab. Der in Abbildung 6.14 dargestellte Verlauf der Schichtzusammensetzung scheint daher hauptsächlich durch den Titan-Precursor hervorgerufen zu werden. Unterhalb einer bestimmten Temperatur (hier 650 °C bei $(\text{Ba}/\text{Ti})_L = 1,0$) herrscht ein deutlicher Titanmangel in der Schicht, so daß das überzählige Barium zu BaCO_3 reagiert. Bei höheren Temperaturen bleiben die Einbauraten von Barium und Titan nahezu konstant, so daß sich auch die Schichtzusammensetzung nur geringfügig ändert. Der drastische Abfall der Zählraten bei $10^3/T_s = 0,97$ (760 °C) kann wieder auf eine Verarmung der Gasphase durch Abscheidung auf den Reaktorwänden im Einlaßbereich zurückgeführt werden.

Abbildung 6.16 zeigt den Einfluß der Suszeptortemperatur auf die gesamte Wachstumsrate in linearer (a) und in Arrhenius-Darstellung (b). Die Wachstumsrate ist unterhalb 650 °C stark temperaturabhängig, hier scheint die Abscheidung noch kinetisch kontrolliert zu sein. Zu hohen Temperaturen hin bleibt die Wachstumsrate erst konstant und fällt dann wieder ab, was ähnlich wie beim SrTiO_3 auf eine Verarmung der Precursoren im Eingangsbereich des Reaktors zurückzuführen sein dürfte. Aus dem Arrhenius-Diagramm in Abbildung 6.16b) wurde eine effektive Aktivierungsenergie von $0,70 \text{ eV}$ bzw. $67,6 \text{ kJ/mol}$ ermittelt. Dieser Wert ist vergleichbar mit der Aktivierungsenergie des SrTiO_3 -Wachstums, die zu $0,71 \text{ eV}$ bestimmt wurde (siehe Kap. 6.1.1), er ist jedoch deutlich kleiner als der für das TiO_2 -Wachstum ermittelte Wert von $1,17 \text{ eV}$.

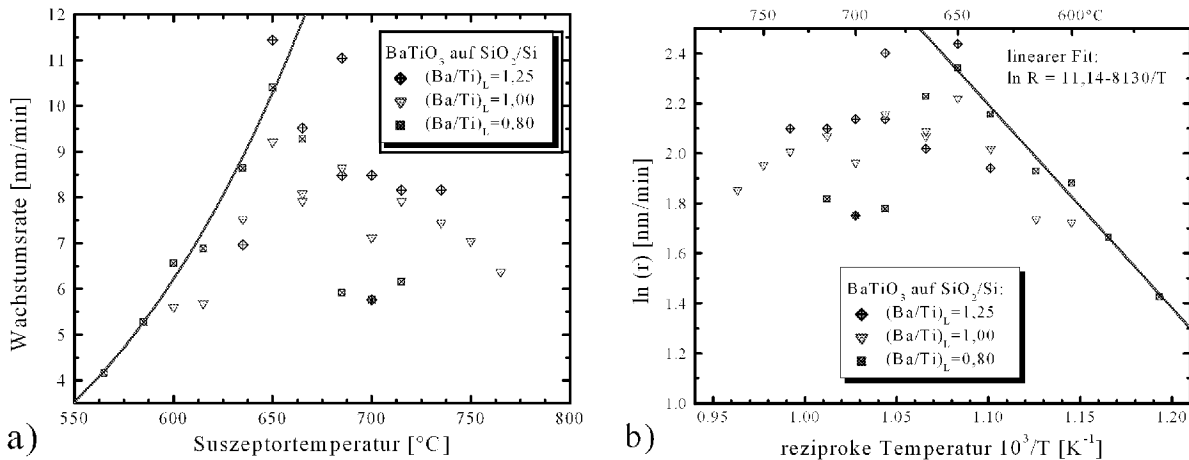


Abbildung 6.16: Einfluß der Suszeptortemperatur auf die Wachstumsrate. a) linear, b) in Arrhenius-Darstellung. Die durchgezogene Linie stellt eine Fitfunktion durch den Wertebereich bis 650 °C dar, aus der eine effektive Aktivierungsenergie zu 0,70 eV berechnet wurde.

Die Wachstumsraten für BaTiO₃ lagen zwischen 4,2 und 11 nm/min, womit sich bei einer Abscheidedauer von 12,5 min Schichtdicken von 52 bis 138 nm ergaben. Beim Vergleich der Bariumtitanat-Proben mit dem zuvor beschriebenen Strontiumtitanat muß berücksichtigt werden, daß die BaTiO₃-Schichten auf SiO₂-Substraten gewachsen wurden, SrTiO₃ jedoch auf reinem Silizium. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, daß das Silizium in der Aufheizphase ausreichend oxidiert, um vergleichbare Nukleationsbedingungen zu schaffen. Eine derartige Oxidschicht ist in der HRTEM-Aufnahme in Abbildung 6.7 zu erkennen, ihre Dicke beträgt bei der dort abgebildeten Probe ca. 5 nm. Bei den auf Pt/TiO₂/SiO₂/Si-Substraten abgeschiedenen Proben wurden um 30 – 50% höhere Wachstumsraten festgestellt. Der gleiche Effekt wurde bereits bei der SrTiO₃-Herstellung beobachtet und ist wahrscheinlich auf die reflektierende Wirkung der Platinschicht zurückzuführen, die eine Erhöhung der Oberflächentemperatur zur Folge hat [126].

Um den Einfluß der Precursorkonzentration auf das Schichtwachstum zu untersuchen, wurden Precursorlösungen mit doppelter und halber Konzentration (0,05 M bzw. 0,0125 M) angesetzt und daraus Schichten gewachsen. Das Kationenverhältnis in den Lösungen betrug unabhängig von der Konzentration immer (Ba/Ti)_L = 0,8. Wie Abbildung 6.17a) zu entnehmen ist, steigt die Wachstumsrate weitgehend proportional zur Precursorkonzentration an. Hieraus läßt sich ableiten, daß der Prozeß im betrachteten Temperaturbereich von $T_s = 635 - 685$ °C bereits zu einem großen Teil transportkontrolliert abläuft. Würde lediglich die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion den Abscheideprozeß dominieren, dann könnte die Wachstumsrate nur schwach von der Menge der angebotenen Precursoren abhängen.

Der betrachtete Temperaturbereich stellt also den Übergang vom kinetisch kontrollierten zum transportkontrollierten Schichtwachstum dar. Zu niedrigeren Temperaturen hin ist ein durch die Reaktionskinetik bestimmtes Wachstum zu erwarten, was durch

Vergleich mit dem Arrhenius-Diagramm in Abbildung 6.16b) bestätigt wird. Die Werte oberhalb $10^3/T_s = 1,15$ 1/K (das entspricht $T_s < 600$ °C) liegen relativ gut auf der Geraden $E_A = 0,70$ eV.

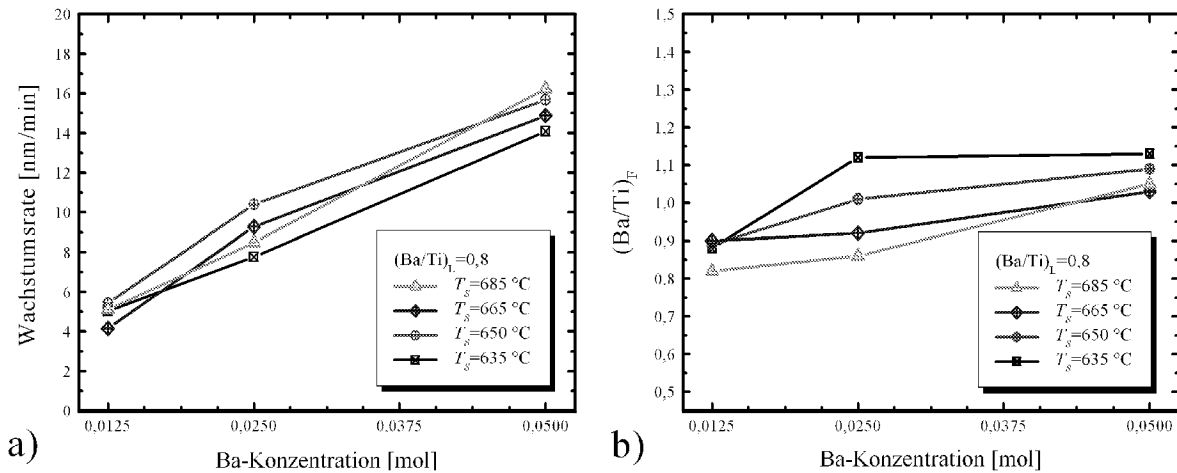


Abbildung 6.17: Einfluß der Precursorkonzentration. Die Wachstumsrate a) nimmt nahezu linear mit der Konzentration der Precursorlösung zu, wogegen die Schichtzusammensetzung b) nur wenig beeinflusst wird.

Zu höheren Temperaturen hin sollte der Prozeß in einen rein massentransportkontrollierten Bereich übergehen. Dieser ist jedoch schwer nachzuweisen, da bei diesen Temperaturen bereits eine Vielzahl von Zersetzungsreaktionen in der Gasphase stattfinden und ein großer Teil der Precursoren schon vor dem Suszeptor auf den Reaktorwänden abgeschieden wird. Die in der Gasphase zerfallenen Precursoren finden sich in Form gelblicher Ablagerungen auf der Innenseite des Liner-Rohres wieder.

Neben dem deutlichen Anstieg der Wachstumsrate zeigt auch die Zusammensetzung der Proben eine geringe Abhängigkeit von der Precursorkonzentration: Der Bariumanteil in den Schichten nimmt mit steigender Konzentration der Lösung geringfügig zu. Offensichtlich verlaufen die Übergänge zwischen kinetisch kontrolliertem und massentransportbegrenztem Bereich für beide Precursoren unterschiedlich, so daß eine Änderung der Konzentration auch eine Verschiebung der Schichtzusammensetzung zur Folge hat.

6.2.2. Strukturelle Charakterisierung

In Abbildung 6.18a) sind die XRD-Scans einer Serie von Bariumtitanat-Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen aus einer Lösung mit $(\text{Ba/Ti})_L = 1,25$ hergestellt wurden, wiedergegeben. In den Dünnschichten, die unterhalb 650 °C abgeschieden wurden, ist eine Bariumcarbonat-Zweitphase festzustellen, bei höheren Suszeptortemperaturen zeigen sich nur noch BaTiO_3 -Peaks. Da die Carbonatphase nur bei niedrigen Temperaturen und bei Proben mit Bariumüberschuß auftritt, kann sie durch eine entsprechend

gewählte Zusammensetzung der Precursorlösung und durch Heraufsetzen der Suszeptortemperatur unterdrückt werden.

Die BaTiO_3 -Dünnschichten zeigen nur kubische Reflexe, eine tetragonale Aufspaltung konnte nicht beobachtet werden. Aus den XRD-Scans wurde die Gitterkonstante zu $a=4,001\pm0,01$ Å bestimmt. Hierbei handelt es sich wieder um den Gitterparameter in Normalenrichtung der Schicht, der, wie bereits zuvor für SrTiO_3 diskutiert wurde, durch Zugspannungen beeinflusst ist. Ähnliche Werte wurden auch von Funakubo et al. an 500 nm dicken BaTiO_3 -Schichten gemessen [135], dickere Schichten führten dort zu kleineren Gitterkonstanten. Eine Abhängigkeit der Gitterparameter von der Stöchiometrie ist nicht festzustellen, dies ist konsistent mit den von Funakubo erzielten Ergebnissen.

Bei stöchiometrischen Proben und bei Proben mit Bariumüberschuß entspricht die Intensitätsverteilung der Reflexe der Verteilung einer Pulverprobe und läßt auf eine Orientierung der einzelnen Körner in zufälliger Richtung schließen. Titanreiche Schichten dagegen, mit einer Zusammensetzung $(\text{Ba}/\text{Ti})_F < 0,9$, scheinen eine bevorzugte (100)-Orientierung aufzuweisen, da hier die (100)- und (200)-Peaks dominieren. Dieser Übergang ist anhand der Graphen (iii) und (iv) in Abbildung 6.18a) gut zu erkennen.

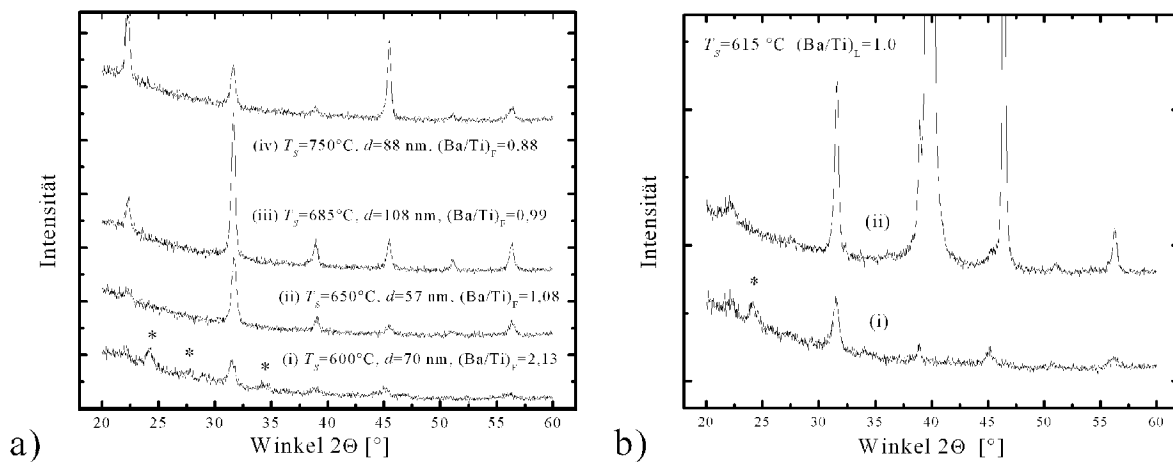


Abbildung 6.18: a) XRD-Scans von BaTiO_3 -Proben, die bei (i) 600 °C, (ii) 650 °C, (iii) 685 °C und (iv) 750 °C auf SiO_2/Si -Substraten hergestellt wurden. Die Zusammensetzung der Precursorlösung war $(\text{Ba}/\text{Ti})_L = 1,25$, b) BaTiO_3 auf (i) SiO_2/Si und (ii) $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Die mit "*" markierten Peaks stammen von einer BaCO_3 -Zweitphase.

Abbildung 6.18b) zeigt den XRD-Scan einer BaTiO_3 -Schicht, die bei 615 °C auf einem platiniierten Siliziumwafer abgeschieden wurde. Zum Vergleich ist eine auf SiO_2 gewachsene Schicht gegenübergestellt. Die größere Intensität der Reflexe ist vor allem auf die höhere Schichtdicke zurückzuführen, anhand der Halbwertsbreiten zeigt sich, daß die Größe der Kristallite auf Pt und auf SiO_2 vergleichbar zu sein scheint. Dies entspricht den in Kapitel 6.1.2 beschriebenen Beobachtungen an SrTiO_3 . Zweitphasen treten auf Platin offensichtlich nicht auf, es konnten nur BaTiO_3 -Peaks nachgewiesen wer-

den. Ursache hierfür dürfte wieder die höhere Oberflächentemperatur der platiniierten Substrate sein.

6.2.3. Morphologische Charakterisierung

SEM-Aufnahmen der Bruchkanten von zwei Bariumtitanat-Dünnschichten, die unter ähnlichen Bedingungen aus unterschiedlich stark konzentrierten Precursorlösungen hergestellt wurden, sind in Abbildung 6.19 wiedergegeben. Die Schicht links im Bild wurde mit der üblichen Precursorkonzentration von 0,025 M gewachsen, bei der Probe rechts wurde die Konzentration verdoppelt. Man erkennt, daß die Wachstumsrate in dem hier betrachteten Parameterbereich keinen nennenswerten Einfluß auf die Morphologie der Dünnschichten hat. Abgesehen von der durch die verdoppelte Wachstumsrate bedingten größeren Schichtdicke sind keine Unterschiede in der Struktur festzustellen.

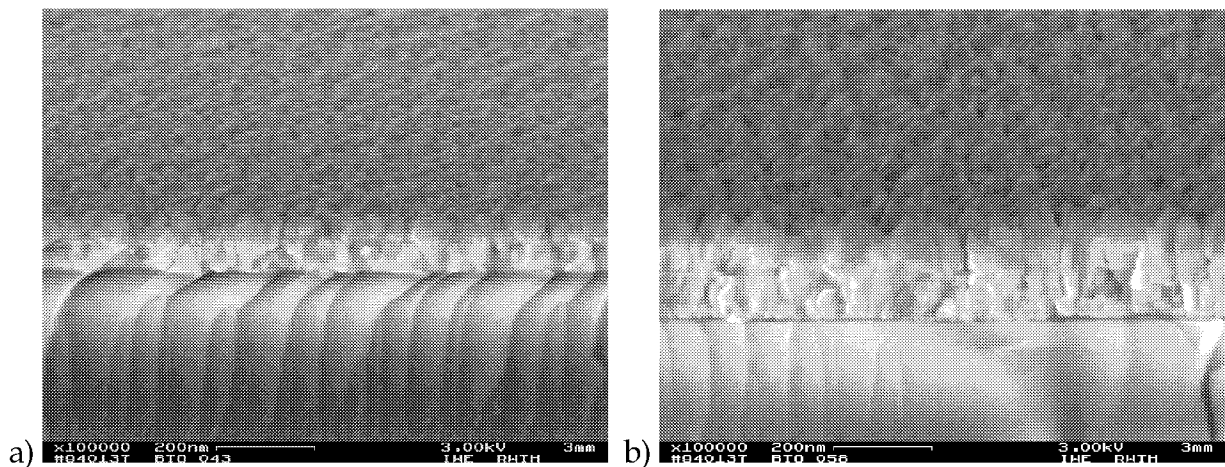


Abbildung 6.19: SEM-Aufnahmen der Bruchkanten zweier BaTiO_3 -Dünnschichten auf SiO_2/Si -Substraten. Die Probe a) wurde bei 665°C aus einer 0,025 M-Lösung hergestellt, Probe b) bei 650°C aus 0,05 M. Die Zusammensetzung der Precursorlösung betrug in beiden Fällen $(\text{Ba}/\text{Ti})_{\text{L}}=0,8$.

Die Oberflächen der BaTiO_3 -Schichten sind gleichmäßig und geschlossen, jedoch verglichen mit CSD-Filmen [37] relativ uneben. Wie in den SEM-Aufnahmen zu erkennen ist, erfolgt das Schichtwachstum vorwiegend kolumnar, wobei die einzelnen Säulen jedoch häufig unterbrochen sind. Diese unterbrochene Säulenstruktur ist in der TEM-Querschnittsaufnahme in Abbildung 6.20 ebenfalls gut zu erkennen. Die dort gezeigte Probe entspricht von der Morphologie und Zusammensetzung der aus Abbildung 6.19b).

In Abbildung 6.20 ist zwischen der BaTiO_3 -Schicht und dem Siliziumdioxid des Substrates eine weitere Lage zu erkennen, die als SiO_2 identifiziert wurde [128]. Ob in dieser zweiten SiO_2 -Schicht Barium oder Titan gelöst ist oder ob sie sich während der Aufheizphase des MOCVD-Prozesses gebildet hat, ließ sich noch nicht feststellen.

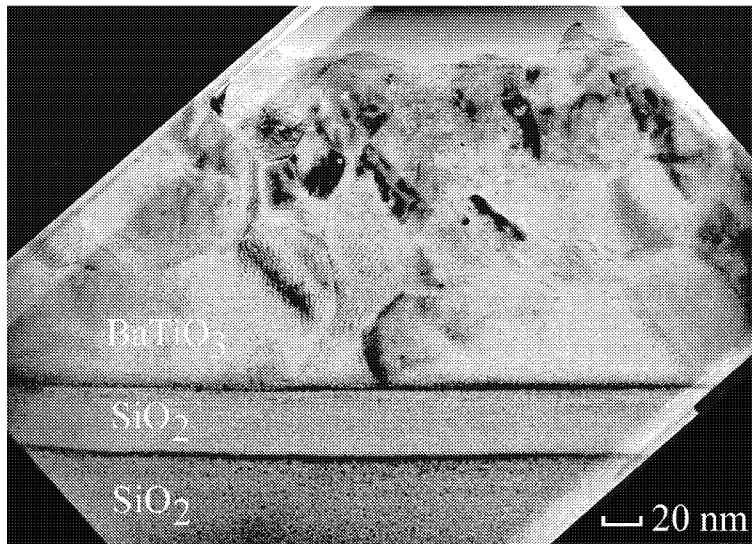


Abbildung 6.20: TEM cross section einer BaTiO_3 -Schicht auf SiO_2/Si -Substrat. Die Probe BTO_059 wurde bei $T_s = 635^\circ\text{C}$ aus einer Lösung mit 0,05 M Ba und 0,0625 M Ti gewachsen. Ihre Zusammensetzung beträgt $(\text{Ba}/\text{Ti})_F = 1,13$, die Schichtdicke $d = 176\text{nm}$.

6.3. PbTiO_3

Zur Herstellung von Bleititanat-Dünnschichten wurden die ersten Vorversuche ebenfalls auf oxidierten Siliziumwafern durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß die Diffusion des Bleis in die SiO_2 -Schicht [136] nicht nur zu einer Bleiverarmung in der PbTiO_3 -Schicht führt, sondern auch zur Bildung von Fremdphasen an der Grenzschicht. Das in Abbildung 6.21 wiedergegebene RBS-Spektrum einer PbTiO_3 -Schicht auf einem SiO_2/Si -Wafer läßt sich nicht durch eine Struktur $\text{PbTiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ simulieren. Vielmehr deutet der beobachtete Doppelpeak darauf hin, daß es an der $\text{PbTiO}_3/\text{SiO}_2$ -Grenzschicht zur Bildung von Bleisilikaten oder -siliziden kommt. In der numerischen Simulation des Energieverlaufes wurde diese Mischung aus Pb_xO_y , Pb_xSi_y , $\text{Pb}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ und TiO_2 durch die Summenformeln $\text{Pb}_{0,56}\text{Si}_{0,44}\text{TiO}_3$ und $\text{Pb}_{0,6}\text{Si}_{0,4}\text{TiO}_3$ ausgedrückt.

Deshalb wurden hier im Folgenden ausschließlich platinierter Wafer für die Wachstumsstudien verwendet. Um eine Analyse der Schichtzusammensetzung mittels XRF zu ermöglichen, wurden am IFF spezielle Substrate hergestellt, bei denen die Haftschicht zwischen Pt und SiO_2 aus Zirkondioxid besteht. Die üblichen kommerziell verfügbaren Pt-Substrate haben TiO_2 -Haftschichten, deren Titananteil sich bei der XRF-Analyse nicht von dem Titananteil des PbTiO_3 trennen ließe. Somit wurden beim Bleititanat die detaillierten Wachstumsstudien nur für platinierter Wafer durchgeführt, was den Vorteil hat, daß die Proben für die elektrische Charakterisierung nicht in einer separaten Serie hergestellt werden mußten.

Zur Abscheidung der Bleititanat-Schichten wurden Precursorlösungen mit Blei/Titanverhältnissen $(\text{Pb}/\text{Ti})_L$ zwischen 0,64 und 1,25 verwendet. Die Konzentration des Elementes, welches in geringerem Anteil eingewogen wurde, betrug entweder 0,025 M oder 0,0125 M. Alle relevanten Prozeßparameter sind in Tabelle 6.2 zusammengefaßt.

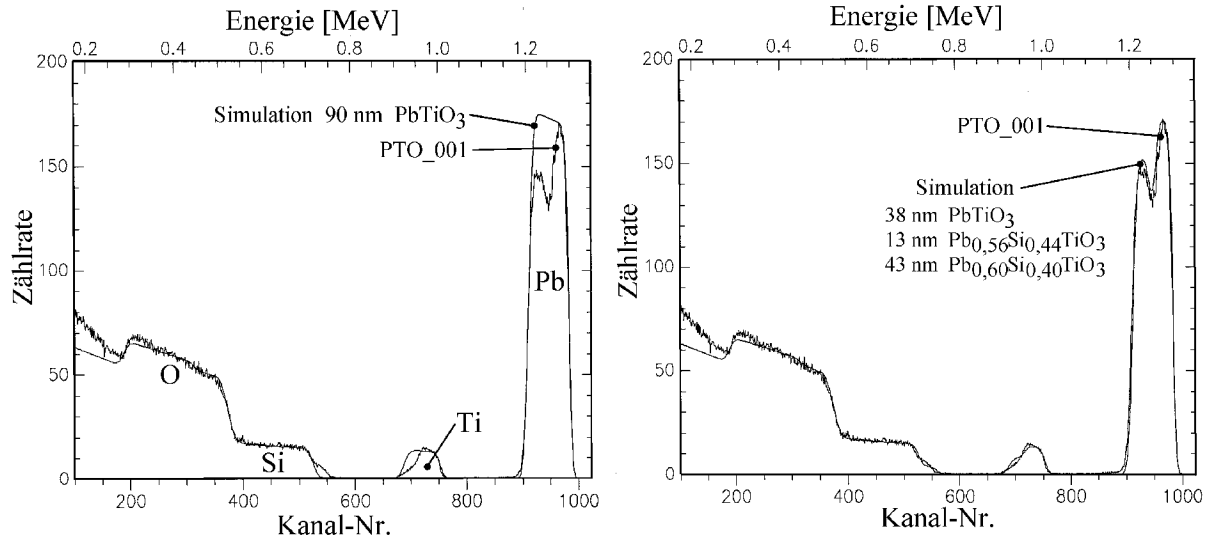


Abbildung 6.21: RBS-Spektrum der Probe PTO_001, einer PbTiO_3 -Dünnschicht auf einem SiO_2/Si -Substrat; links mit überlagerter Simulation des Energieverlaufes einer 90nm dicken PbTiO_3 -Schicht auf SiO_2 , rechts mit Simulation des Energiespektrums unter Berücksichtigung der Pb-Si-Verbindungen. Die Mischung aus Pb_xO_y , Pb_xSi_y , $\text{Pb}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ und TiO_2 an der Grenzschicht wurde in der Simulation durch die Summenformeln $\text{Pb}_{0,56}\text{Si}_{0,44}\text{TiO}_3$ und $\text{Pb}_{0,6}\text{Si}_{0,4}\text{TiO}_3$ ausgedrückt.

Substrattemperatur T_s	600 – 700 °C
Reaktordruck P_{tot}	2 mbar
Sauerstofffluß Q_{O_2}	60 – 120 sccm
Lachgasfluß $Q_{\text{N}_2\text{O}}$	60 – 120 sccm
Trägergasfluß Q_{carr}	0 – 120 sccm
Spülfluß Q_{pur}	150 sccm
Waferrotation Q_{GFR}	0,5 sccm
Precursorfluß Q_{Pre}	20 g/h
Verdampfertemperatur T_v	245°C
Abscheidezeit t_d	12,5 – 25 min

Tabelle 6.2: Prozeßbedingungen bei der Herstellung von PbTiO_3 -Dünnschichten.

Während SrTiO_3 und BaTiO_3 immer bei größtmöglichem $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2$ -Partialdruck abgeschieden wurden, wurde bei einem Teil der PbTiO_3 -Proben die Hälfte des Oxidationsmittels durch Argon ersetzt. Das $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{Ar}$ -Verhältnis im Reaktionsraum betrug dann 0,25/0,25/0,5 anstelle von 0,5/0,5/0.

Tabelle 6.3 gibt eine Übersicht über die hier diskutierten Schichten, ihre Herstellungsbedingungen und die Ergebnisse der XRF-Analysen.

Probe	T_s [°C]	Q_{N_2O} [sccm]	Q_{O_2} [sccm]	Q_{carr} [sccm]	t_{run} [min]	K_{Pb} [M]	K_{Ti} [M]	$(Pb/Ti)_L$	XRF Dicke [nm]	XRF $(Pb/Ti)_F$	Bemerkung
PTO_030	665	120	120	-	12,5	0,02	0,03125	0,64	109	0,74	
PTO_031	685	120	120	-	12,5	0,02	0,03125	0,64	109	0,67	
PTO_032	650	120	120	-	12,5	0,015625	0,0125	1,25	69	1,16	
PTO_033	685	120	120	-	12,5	0,015625	0,0125	1,25	77	1,10	
PTO_035	665	120	120	-	12,5	0,015625	0,0125	1,25	87	1,09	
PTO_036	700	120	120	-	12,5	0,0275	0,025	1,1	152	0,95	
PTO_037	665	120	120	-	12,5	0,0275	0,025	1,1	136	1,03	
PTO_038	685	120	120	-	12,5	0,0275	0,025	1,1	196	0,97	SEM, AFM, elektr.
PTO_039	650	120	120	-	12,5	0,0275	0,025	1,1	173	0,97	SEM, AFM, elektr.
PTO_040	685	60	60	120	25,0	0,01375	0,0125	1,1	153	1,17	
PTO_041	700	60	60	120	25,0	0,01375	0,0125	1,1	159	1,00	
PTO_042	650	60	60	120	25,0	0,01375	0,0125	1,1	148	1,07	
PTO_043	665	60	60	120	25,0	0,01375	0,0125	1,1	156	1,10	SEM
PTO_044	685	120	120	-	25,0	0,0275	0,025	1,1	281	1,00	
PTO_045	700	120	120	-	25,0	0,0275	0,025	1,1	272	0,94	
PTO_046	600	120	120	-	25,0	0,0275	0,025	1,1	242	1,70	
PTO_047	650	120	120	-	25,0	0,0275	0,025	1,1	355	1,18	
PTO_048	615	120	120	-	25,0	0,0275	0,025	1,1	234	1,51	
PTO_049	635	120	120	-	25,0	0,0275	0,025	1,1	249	1,23	
PTO_050	650	120	120	-	25,0	0,01375	0,0125	1,1	134	1,02	SEM
PTO_051	685	120	120	-	25,0	0,01375	0,0125	1,1	151	0,89	
PTO_052	615	120	120	-	25,0	0,01375	0,0125	1,1	128	1,23	
PTO_053	700	120	120	-	25,0	0,01375	0,0125	1,1	153	0,88	SEM
PTO_054	635	120	120	-	25,0	0,01375	0,0125	1,1	131	1,07	
PTO_055	585	120	120	-	25,0	0,01375	0,0125	1,1	118	1,73	SEM
PTO_056	665	120	120	-	25,0	0,01375	0,0125	1,1	124	0,96	
PTO_057	600	120	120	-	25,0	0,01375	0,0125	1,1	109	1,54	
PTO_058	615	60	60	120	25,0	0,01375	0,0125	1,1	155	1,46	
PTO_059	635	60	60	120	25,0	0,01375	0,0125	1,1	130	1,17	
PTO_060	585	60	60	120	25,0	0,01375	0,0125	1,1	111	1,94	
PTO_061	600	60	60	120	25,0	0,01375	0,0125	1,1	151	1,69	
PTO_062	665	60	60	120	25,0	0,0125	0,0125	1	121	0,90	
PTO_063	650	60	60	120	25,0	0,0125	0,0125	1	125	0,98	
PTO_066	650	60	60	120	25,0	0,015625	0,0125	1,25	127	1,24	
PTO_067	685	60	60	120	25,0	0,015625	0,0125	1,25	170	1,15	
PTO_068	700	60	60	120	25,0	0,015625	0,0125	1,25	167	1,14	
PTO_069	700	60	60	120	25,0	0,015625	0,0125	1,25	173	1,13	
PTO_070	665	60	60	120	25,0	0,015625	0,0125	1,25	167	1,26	
PTO_071	700	120	120	-	25,0	0,015625	0,0125	1,25	187	1,07	
PTO_072	635	60	60	120	25,0	0,0125	0,0125	1	105	1,12	
PTO_073	700	60	60	120	25,0	0,0125	0,0125	1	164	0,92	
PTO_074	615	60	60	120	25,0	0,0125	0,0125	1	98	1,25	
PTO_075	685	60	60	120	25,0	0,0125	0,0125	1	152	0,95	
PTO_076	600	60	60	120	25,0	0,0125	0,0125	1	121	1,41	
PTO_077	600	120	120	-	25,0	0,0125	0,0125	1	137	1,50	
PTO_078	665	120	120	-	25,0	0,0125	0,0125	1	146	0,96	
PTO_079	635	120	120	-	25,0	0,0125	0,0125	1	133	1,09	
PTO_080	700	120	120	-	25,0	0,0125	0,0125	1	157	0,90	
PTO_081	650	120	120	-	25,0	0,0125	0,0125	1	154	1,04	
PTO_082	685	120	120	-	25,0	0,0125	0,0125	1	159	0,92	
PTO_083	615	120	120	-	25,0	0,0125	0,0125	1	132	1,29	

Tabelle 6.3: Untersuchte $PbTiO_3$ -Dünnschichten und ihre Herstellungsparameter, sowie die Ergebnisse der XRF-Analysen.

6.3.1. Schichtwachstum

a) **Stöchiometrierverhältnisse:** Bedingt durch den relativ hohen Dampfdruck von Bleioxid, der bei 655 °C bereits 230 μ bar beträgt [137], kann bei der MOCVD-Abscheidung von Bleititanat eine Selbstregelung des Abscheidenvorgangs beobachtet werden. Dormans et al. [138][139] haben bei der Herstellung von PbTiO_3 aus Tetraethylblei $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ und Titan-Isopropoxid $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ festgestellt, daß sich in einem relativ breiten Prozeßfenster stöchiometrische Filme bilden. Oberhalb von 670 °C zeigte die Zusammensetzung ihrer Schichten in weiten Bereichen keine Abhängigkeit mehr von der Temperatur oder von der Zusammensetzung der Gasphase. In wie weit die von Dormans et al. für ein Bubbler-System beschriebene Selbstregelung des Prozesses auch mit dem hier verwendete Verdampfersystem mit den Precursoren $\text{Pb}(\text{thd})_2$ und $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{thd})_2$ in Diglyme zu beobachten ist, wird im Folgenden diskutiert.

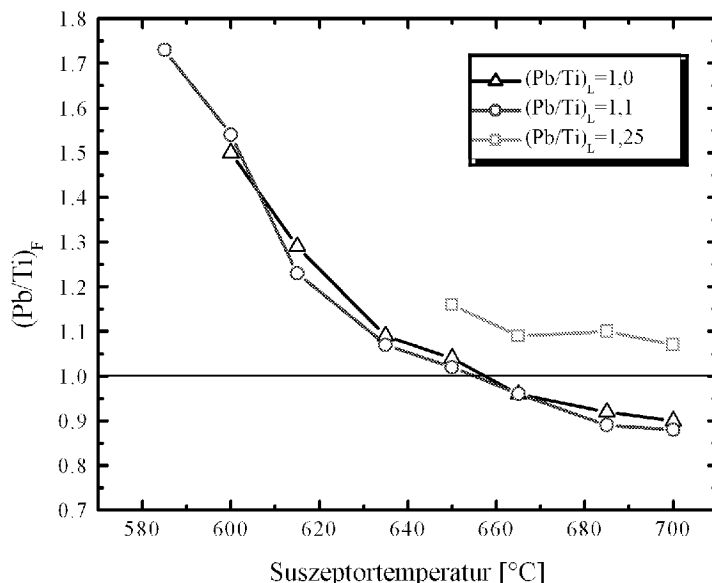


Abbildung 6.22: Zusammensetzung von Bleititanat-Schichten, die aus drei Precursorlösungen mit unterschiedlichem $(\text{Pb}/\text{Ti})_L$ -Verhältnis hergestellt wurden. Die Precursorkonzentration betrug in allen drei Fällen 0,0125 M.

Der Einfluß der Suszeptortemperatur T_s auf die Zusammensetzung $(\text{Pb}/\text{Ti})_F$ von Bleititanat-Schichten, die aus Precursorlösungen mit drei verschiedenen Blei/Titan-Verhältnissen $(\text{Pb}/\text{Ti})_L$ hergestellt wurden, ist in Abbildung 6.22 dargestellt. Unterhalb von ca. 650 °C ist eine deutliche Abhängigkeit der Schichtzusammensetzung von der Suszeptortemperatur zu erkennen, $(\text{Pb}/\text{Ti})_F$ nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Im Gegensatz hierzu verlaufen die $(\text{Pb}/\text{Ti})_F$ -Kurven oberhalb von 650 °C relativ flach, die Zusammensetzung der Proben ändert sich hier nur noch geringfügig. Mit $(\text{Pb}/\text{Ti})_L = 1,0$ und 1,1 ergeben sich stöchiometrische Schichten in der Nähe von $T_s = 650$ °C. Oberhalb dieser Temperatur weisen die Filme meist einen leichten Titanüberschuß auf. Alle Proben, die aus einer Lösung mit $(\text{Pb}/\text{Ti})_L = 1,25$ gewachsen wurden, zeigen einen deutlichen Bleiüberschuß. Offensichtlich ist bei dieser Precursorzusammensetzung der PbO -Partialdruck bereits so hoch, daß die Abscheidung stöchiometrischer PbTiO_3 -Schichten nicht mehr möglich ist.

Eine der oben diskutierten Versuchsreihen wurde mit einer Precursorkonzentration von 0,025 M wiederholt, die Ergebnisse sind in Abbildung 6.23 dargestellt. Die Schichtzusammensetzung zeigt für beide Konzentrationen eine ähnliche Abhängigkeit von der Suszeptortemperatur, die höhere Konzentration des Precursors führt jedoch zu Proben mit einem höheren Bleigehalt.

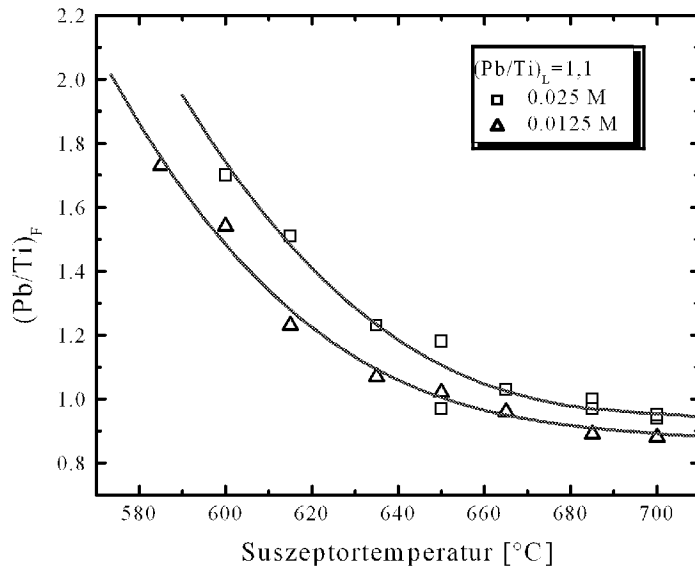


Abbildung 6.23: Temperaturabhängigkeit der Schichtzusammensetzung $(Pb/Ti)_F$ für unterschiedliche Lösungskonzentrationen. Die Zusammensetzung der Precursurlösung betrug jeweils $(Pb/Ti)_L = 1,1$.

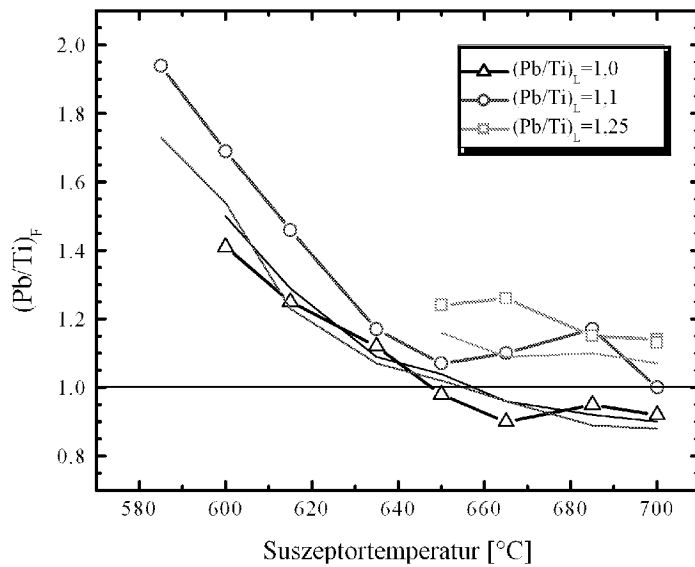


Abbildung 6.24: Einfluß der Abscheidetemperatur auf die Schichtzusammensetzung bei reduziertem N_2O/O_2 -Partialdruck. Zur Herstellung dieser Proben wurde die Hälfte des N_2O/O_2 -Flusses durch Argon ersetzt. Die Stöchiometrieverläufe der in reinem N_2O/O_2 gewachsenen Proben sind zum Vergleich als dünne Linien eingetragen.

Neben dem $(Pb/Ti)_L$ -Verhältnis in der Lösung wurde bei der Herstellung der Proben zusätzlich der Partialdruck der Oxidationsgase N_2O und O_2 in zwei Stufen variiert. Abbildung 6.24 zeigt die resultierenden Verläufe der Schichtzusammensetzung $(Pb/Ti)_F$ in Abhängigkeit der Suszeptortemperatur T_s . Die Stöchiometrieverläufe der in reinem N_2O/O_2 gewachsenen Proben sind zum Vergleich als dünne Linien eingetragen. Hier zeigte sich, daß ein höherer N_2O/O_2 -Gehalt in der Gasphase bei den Pb-reichen Lösun-

gen zu einem geringeren Bleigehalt in der Schicht führt. Lediglich die aus $(\text{Pb}/\text{Ti})=1,0$ abgeschiedenen Proben zeigten im Mittel keine Abhängigkeit vom Gasgemisch.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß sowohl die Zusammensetzung der Precursorlösung als auch Abscheidetemperatur und Partialdruck der Oxidationsgase einen Einfluß auf die Schichtzusammensetzung haben. Der Prozeß reagiert zwar oberhalb von $T_s=650^\circ\text{C}$ relativ unempfindlich auf Änderungen der Abscheidebedingungen, d.h. die $(\text{Pb}/\text{Ti})_F$ -Kurven in Abbildung 6.22 verlaufen relativ flach und liegen dicht beieinander, eine vollständige Selbstregelung der Schichtstöchiometrie durch den Partialdruck des Bleioxides, wie sie von Dormans beschrieben wurde, ist jedoch nicht festzustellen.

b) Wachstumskinetik: Abbildung 6.25 zeigt in Arrhenius-Darstellung die Abhängigkeit der Wachstumsraten von der Suszeptortemperatur. In dem betrachteten Temperaturbereich steigt die Wachstumsrate gleichmäßig mit der Temperatur an. Ein zweiteiliger Kurvenverlauf, bei dem auf einen relativ steilen Anstieg eine Sättigung folgt, ist hier aufgrund der relativ großen Versuchsstreuung jedoch nicht auszuschließen. Die Steigung der Kurve entspricht einer Aktivierungsenergie von $E_A \approx 0,21 \text{ eV}$ ($20,3 \text{ kJ/mol}$). Dieser Wert muß als effektive Aktivierungsenergie angesehen werden, in der die Einflüsse aller wachstumsbegrenzenden Prozeßschritte zusammengefaßt sind. Der flache Verlauf der Kurve läßt vermuten, daß der Prozeß zu einem großen Teil transportkontrolliert abläuft.

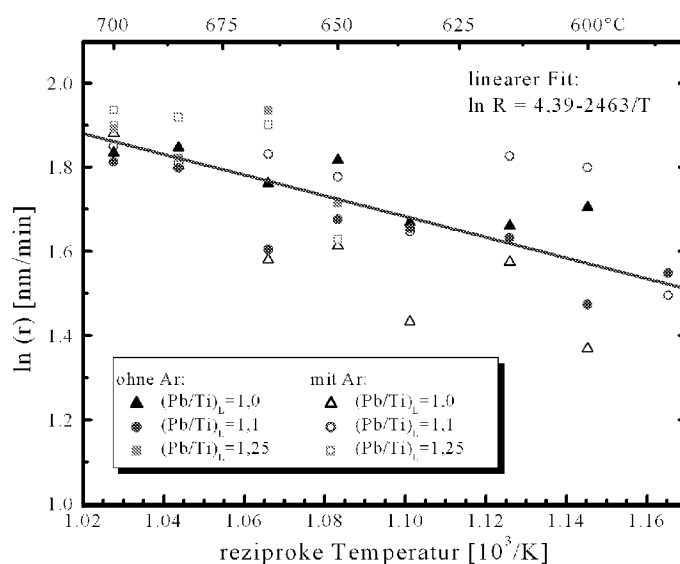


Abbildung 6.25: Abhängigkeit der Wachstumsrate von der Suszeptortemperatur. Die PbTiO_3 -Schichten wurden aus drei Precursorlösungen mit unterschiedlicher Zusammensetzung in $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2$ - und $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{Ar}$ -Atmosphäre gewachsen. Die durchgezogene Linie ist eine Fitfunktion durch alle Punkte, aus der eine mittlere Aktivierungsenergie von $E_A \approx 0,21 \text{ eV}$ berechnet wurde.

Die zur Herstellung der Bleititanat-Proben eingesetzte Precursormischung hatte eine Konzentration von $0,0125 \text{ M}$, war also nur halb so stark konzentriert wie die zur Abscheidung von SrTiO_3 oder BaTiO_3 verwendete Lösung. Trotzdem lagen die Wachstumsraten für PbTiO_3 mit Größen zwischen $3,9$ und 7 nm/min deutlich oberhalb der für

Barium- oder Strontiumtitanat beobachteten Werte, die Einbaueffizienz der Precursoren ist beim Bleititanat in etwa doppelt so hoch.

Ein Einfluß der Zusammensetzung des Oxidationsmittels auf die PbTiO_3 -Wachstumsrate ist zwar zu erkennen, eine direkte Systematik jedoch nicht. Während die Lösung mit $(\text{Pb}/\text{Ti})_{\text{L}}=1,0$ in reiner $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2$ -Atmosphäre zu höheren Wachstumsraten führt, verhält es sich bei $(\text{Pb}/\text{Ti})_{\text{L}}=1,1$ genau umgekehrt. Hier wachsen die Schichten unter $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{Ar}$ -Atmosphäre schneller.

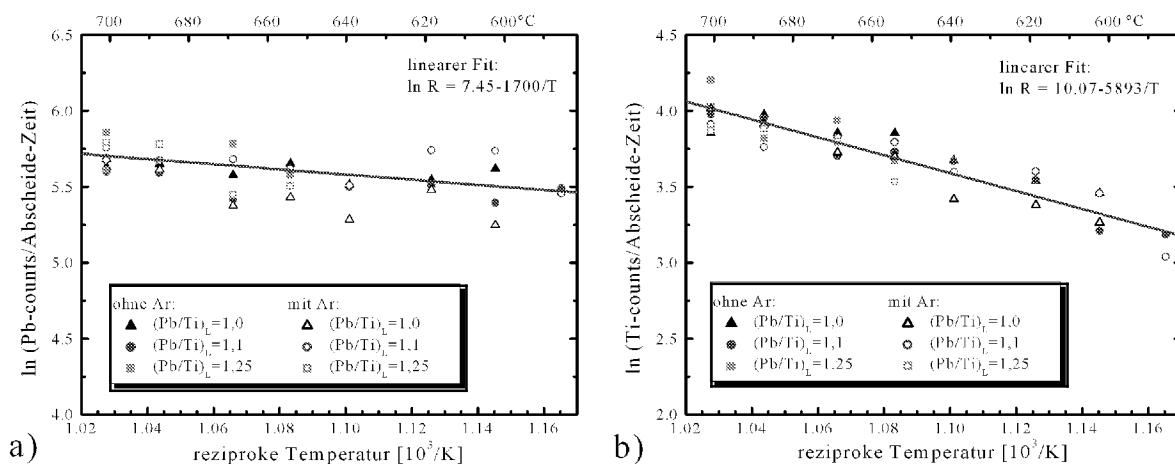


Abbildung 6.26: XRF-Zählraten für Blei und Titan in Arrhenius-Darstellung. Während Blei nahezu unabhängig von der Suszeptortemperatur in die Schicht eingebaut wird, ist die Titanabscheidung eindeutig thermisch aktiviert. Aus den Fits durch die Datenpunkte wurden die Aktivierungsenergien $E_A=0,15$ eV für Blei und $E_A=0,51$ eV für Titan errechnet.

Um eine genauere Untersuchung des Wachstumsvorgangs zu ermöglichen, wurden in Abbildung 6.26 die bei der Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelten Zählraten für Blei und Titan getrennt aufgetragen. Es stellt sich heraus, daß die Abscheiderate des Bleis deutlich schwächer von der Temperatur abhängt als die des Titans. Aus Fits durch alle Datensätze wurden die effektiven Aktivierungsenergien von $E_A=0,15$ eV für die Bleiabscheidung und $E_A=0,51$ eV für das Titanwachstum berechnet. Die aus Abbildung 6.25 abgeleitete effektive Aktivierungsenergie des PbTiO_3 -Wachstums liegt mit $E_A \approx 0,21$ eV nahe an der des Bleis, das anscheinend das Schichtwachstum bestimmt. Bei der Coabscheidung mit Blei ist die Einbaurrate des Titans deutlich höher als bei der BaTiO_3 - oder SrTiO_3 -Herstellung. Ob das Blei einen Einfluß auf die Zerlegung des $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{thd})_2$ -Precursors hat oder lediglich eine größere Zahl von Ti-Einbauplätzen im Kristallgitter zur Verfügung stellt, kann aus den vorliegenden Daten nicht ermittelt werden. Die niedrigere effektive Aktivierungsenergie von $E_A=0,51$ eV verglichen mit dem bei der Abscheidung von TiO_2 oder BaTiO_3 ermittelten Wert von $E_A=1,17$ eV kann jedoch als Zeichen dafür gewertet werden, daß der Einbau des Titans hier nach einem anderen Mechanismus erfolgt. Zusätzlich deuten die geringen effektiven Aktivierungsenergien darauf hin, daß der Prozeß wesentlich stärker transportkontrolliert abläuft.

Wie in Abbildung 6.27 zu sehen ist, verhält sich die Wachstumsrate proportional zur Konzentration. Dies bestätigt die Vermutung, daß das Wachstum des Bleititanates zu einem relativ großen Teil vom Massentransport und nur in relativ geringem Maße von der Reaktionskinetik bestimmt wird.

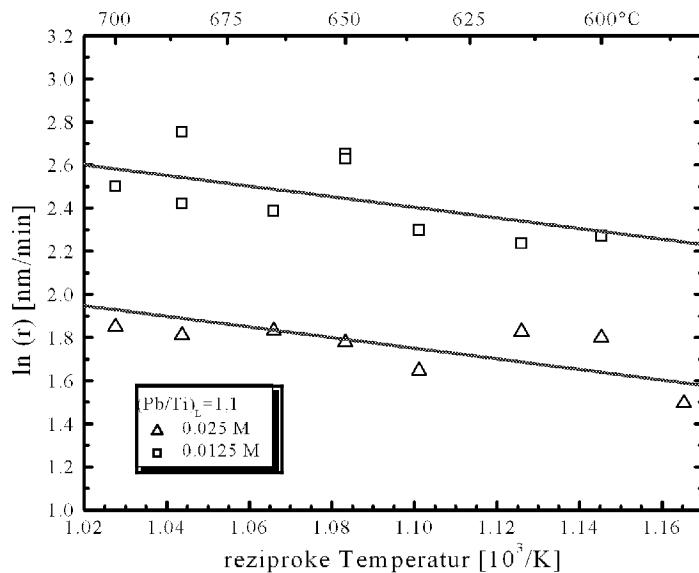


Abbildung 6.27: Einfluß der Precursorkonzentration auf die Wachstumsrate. Die $PbTiO_3$ -Proben wurden aus einer Lösung mit $(Pb/Ti)_L=1,1$ in reiner N_2O/O_2 -Atmosphäre gewachsen.

6.3.2. Strukturelle Charakterisierung

Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung des Bleititanates führen zur Entstehung zusätzlicher kristalliner Phasen, deren Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen zu sehen sind. In diesem Punkt unterscheidet sich $PbTiO_3$ wesentlich von Strontium- und Bariumtitanat. $SrTiO_3$ zeigte für Schichtzusammensetzungen $(Sr/Ti)_F$ zwischen 0,7 und 1,4 keine zusätzlichen Peaks, bei $BaTiO_3$ führte lediglich ein starker Bariumüberschuß $((Ba/Ti)_F > 1,5)$ zur Entstehung einer kristallinen $BaCO_3$ -Phase.

Die XRD-Scans der Serie von $PbTiO_3$ -Schichten aus Abbildung 6.22, die aus der Precursorlösung mit der Zusammensetzung $(Pb/Ti)_L=1,1$ abgeschieden wurden, sind in Abbildung 6.28 dargestellt. Die Dicken dieser Proben liegen zwischen 120 und 150 nm und hängen nur in geringem Maße von der Abscheidetemperatur ab (vgl. Abbildung 6.25). Bleititanat-Schichten, die unterhalb von $T_s=635^{\circ}C$ hergestellt wurden, weisen einen deutlichen Bleiüberschuß auf, der sich in einer kristallinen Pb-reichen Zweitphase ausscheidet, was an dem zusätzlichen Reflex in den Röntgendiffraktogrammen (Kurven a) und b) in Abbildung 6.28) bei ca. $37,5^{\circ}$ zu erkennen ist. Hierbei kann es sich um PbO handeln, dessen (002)-Peak üblicherweise bei $37,8^{\circ}$ auftritt. Die Intensität dieses Peaks nimmt mit fallendem Bleianteil ab. Das Spektrum der stöchiometrischen Probe PTO_050 in Kurve c) weist nur noch Reflexe der tetragonalen $PbTiO_3$ -Phase auf. Zu höheren Temperaturen hin nimmt der Bleianteil in der Schicht weiter ab, und es entsteht eine titanreiche Zweitphase. Die beiden Reflexe, welche die Kurven d) und e) auf $30,9^{\circ}$ und

$34,6^\circ$ zeigen, lassen sich PbTi_3O_7 zuordnen [103], ihre Intensität steigt mit dem Titanüberschuß der Probe an. PbTi_3O_7 läßt sich nur dann eindeutig identifizieren, wenn beide Peaks vorhanden sind, da die ZrO_2 -Haftschicht, die bei allen Proben vorhanden ist, einen Reflex bei $31,8^\circ$ erzeugt. Der schmale Peak, der in Kurve e) unter einem Winkel von $2\theta = 28^\circ$ zu sehen ist, stammt ebenfalls von der ZrO_2 -Haftschicht des Substrates.

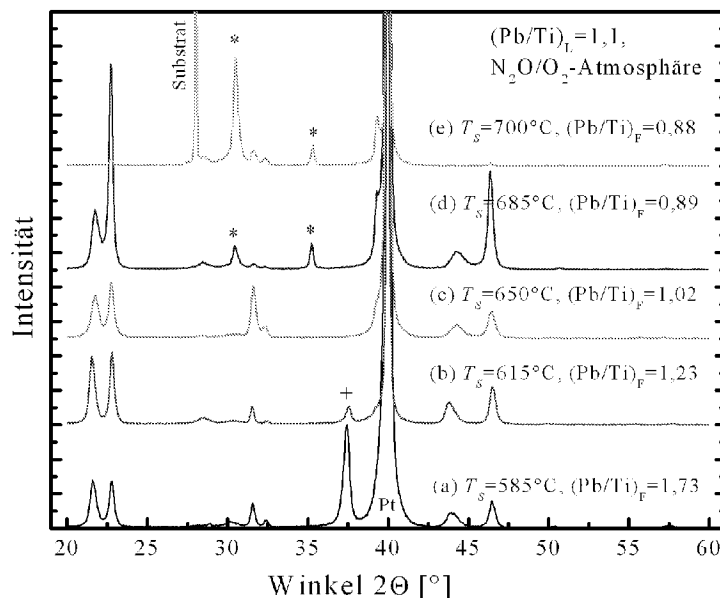


Abbildung 6.28: XRD-Scans einer Serie von PbTiO_3 -Dünnschichten, die bei verschiedenen Temperaturen aus einer Precursormischung mit einer Konzentration von 0,0125 M und $(\text{Pb}/\text{Ti})_{\text{L}}=1,1$ hergestellt wurden. Die Schichtdicken liegen zwischen 120 und 150 nm. Bei hohen Temperaturen tritt PbTi_3O_7 als Zweitphase auf, hier mit „*“ markiert. „+“ bezeichnet eine Pb-reiche Phase, die sich bei niedrigen Temperaturen bildet.

Aus den Röntgendiffraktogrammen wurden die Gitterkonstanten der tetragonalen Einheitszelle in Normalenrichtung zu $a=3,92 \text{ \AA}$ und $c=4,12 \text{ \AA}$ bestimmt [124]. Die hieraus berechnete tetragonale Verzerrung ist mit $c/a \approx 1,051$ etwas kleiner als in den Bulkmaterialien ($c/a \approx 1,063$ nach [35]), was auf den Einfluß mechanischer Zugspannungen sowie auf Stöchiometrieabweichungen zurückgeführt werden kann. Ein Zusammenhang zwischen der vorherrschenden Orientierung der Filme und der Abscheidetemperatur ist in den XRD-Scans nicht zu erkennen. Da die Messungen unter einem Offset von 3° durchgeführt wurden und die Proben unterschiedlich stark texturiert sind, liefert das Verhältnis der Intensitäten der (100)/(001)- und (200)/(002)-Peaks keine eindeutige Aussage über die Belegung der a - und c -Richtung.

In Abbildung 6.29 sind die XRD-Scans der Probenserie wiedergegeben, die bei ansonsten unveränderten Wachstumsbedingungen unter $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{Ar}$ -Atmosphäre hergestellt wurde. Der zugehörige Stöchiometrieverlauf findet sich in Abbildung 6.24. Die zuvor diskutierten blei- und titanreichen Zweitphasen treten bei den unter $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{Ar}$ -Atmosphäre gewachsenen Schichten ebenfalls auf, und zwar in den gleichen Temperaturbereichen. Der Reflex der Pb-reichen Phase verschwindet oberhalb von $T_s=615^\circ\text{C}$, die beiden PbTi_3O_7 -Peaks erscheinen bei $T_s > 665^\circ\text{C}$ (Kurve e) in Abbildung 6.29). Auffällig ist jedoch, daß das Auftreten der Zweitphasen bei dieser Probenserie nicht mit den Ergebnissen der XRF-Analyse zu vereinbaren ist. So bildet sich z.B. bei 700°C PbTi_3O_7 ,

obwohl diese Probe laut XRF stöchiometrisch ist. Es müssen daher in dieser Schicht entweder Titan-Leerstellen im PbTiO_3 -Gitter vorhanden sein, oder es existieren noch weitere bleireiche Phasen, die in den Röntgendiffraktogrammen nicht zu sehen sind.

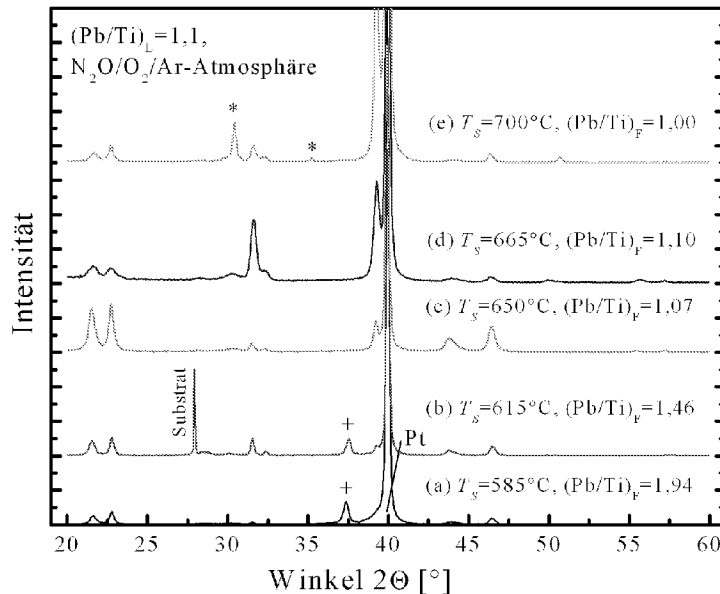


Abbildung 6.29: XRD-Scans einer Serie von PbTiO_3 -Proben, die aus einer Precursorlösung mit $(\text{Pb}/\text{Ti})=1,1$ gewachsen wurden. Bei der Herstellung dieser Proben wurden die Oxidationsgase N_2O und O_2 zur Hälfte durch Argon ersetzt. Die resultierenden Peakhöhen sind geringer als in Abbildung 6.28, es treten jedoch die gleichen Zweitphasen auf. Die Dicken der Schichten betragen 110 bis 160 nm.

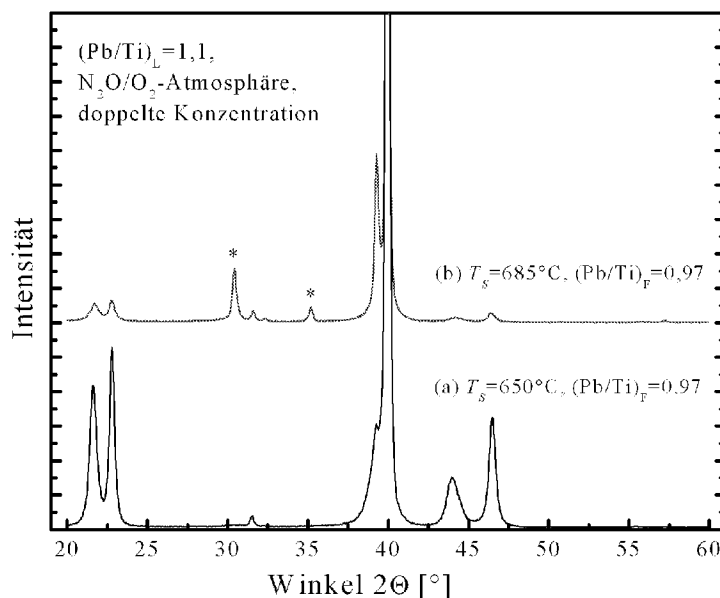


Abbildung 6.30: XRD-Scans von zwei PbTiO_3 -Schichten, die laut XRF-Analyse beide die gleiche Zusammensetzung $(\text{Pb}/\text{Ti})_F=0,97$ haben. Die Probe PTO_038 in b) zeigt deutliche Reflexe einer PbTi_3O_7 -Phase (mit „*“ markiert), die Probe PTO_039 in a) ist röntgenographisch phasenrein.

Ein weiteres Beispiel für die unterschiedlichen Aussagen von XRF-Daten und Röntgenbeugungsspektrum ist in Abbildung 6.30 zu sehen. Beide Proben wurden aus einer Precursormischung mit der Zusammensetzung $(\text{Pb}/\text{Ti})_L=1,1$ hergestellt, die mit 0,025 M doppelt konzentriert war. Um die resultierende höhere Wachstumsrate auszugleichen, wurde die Abscheidezeit halbiert, so daß die Dicke der Proben wieder ungefähr 150 nm beträgt. Die XRF-Analyse ergab für beide Proben eine Zusammensetzung von $(\text{Pb}/\text{Ti})_F=0,97$, die Schichten sind also nahezu stöchiometrisch. Dennoch zeigt die bei

$T_s=685\text{ }^\circ\text{C}$ gewachsene Probe PTO_038 im Röntgendiffraktogramm b) deutliche PbTi_3O_7 -Reflexe, wogegen das Spektrum der bei $T_s=650\text{ }^\circ\text{C}$ abgeschiedenen Probe PTO_039 in a) auf phasenreines PbTiO_3 schließen läßt.

Da die Stöchiometriebestimmung mittels XRF immer nur eine Aussage über die mittlere Zusammensetzung der Probe liefert, müssen zum Nachweis, ob es sich bei dem Pb-Ti-O-System tatsächlich um phasenreines stöchiometrisches Bleititanat handelt, stets auch XRD-Untersuchungen durchgeführt werden.

6.3.3. Morphologische Charakterisierung

Verglichen mit den in Kapitel 6.1 und 6.2 betrachteten Barium- und Strontiumtitanat-Proben sind die Bleititanat-Schichten relativ rauh und grobkörnig. Abbildung 6.31 zeigt SEM-Aufnahmen der Bruchkanten von Bleititanat-Dünnschichten, die bei unterschiedlichen Temperaturen aus einer Precursorlösung mit der Zusammensetzung $(\text{Pb/Ti})_L=1,1$ abgeschieden wurden. Die in Abbildung 6.31a) dargestellte Probe PTO_050 wurde bei $T_s=650\text{ }^\circ\text{C}$ gewachsen und ist stöchiometrisch. PTO_055 in Bild c) wurde bei $T_s=585\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt und besitzt einen starken Bleiüberschuß von 73 at%, PTO_053 aus Bild d) wurde bei $T_s=700\text{ }^\circ\text{C}$ abgeschieden und zeigt einen Titanüberschuß von 14 at%. Zu diesen Proben gehören die Röntgendiffraktogramme a), c) und e) aus Abbildung 6.28. Bei der Herstellung von PTO_043, der in Abbildung 6.31b) dargestellten Probe, wurde zusätzlich der Partialdruck der Oxidationsgase halbiert. Diese Schicht wurde bei $T_s=665\text{ }^\circ\text{C}$ in einer $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{Ar}$ -Atmosphäre gewachsen und hat einen Bleiüberschuß von 10 at%. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm findet sich in Abbildung 6.29, Kurve d).

Auffällig ist, daß die unter $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{Ar}$ gewachsene Probe PTO_043 die glatteste Oberfläche und die gleichmäßigste Säulenstruktur aufweist. Der mittlere Korndurchmesser liegt bei ca. 250 nm, am rechten Rand des Bildes fällt jedoch ein großer Bereich ohne sichtbare Korngrenzen auf, der eventuell teilmorph ist. Im Gegensatz zu den meisten anderen Schichten weist diese Probe eine starke (111)-Textur auf. Leider eignet sie sich trotz ihrer guten morphologischen Eigenschaften nicht zur elektrischen Charakterisierung, da die aufgebrachten Topelektroden alle kurzgeschlossen waren.

Die stöchiometrische Probe PTO_050 zeigt bereits eine relativ unebene Oberfläche, sie hat jedoch eine überwiegend kolumnare Struktur. Im Vergleich mit den Abbildungen c) und d) fällt auf, daß eine starke Abweichung von der Stöchiometrie zu einer erheblichen Erhöhung der Rauheit führt. Da die Proben bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellt wurden, muß jedoch der Einfluß der Abscheidetemperatur auf das Kristallwachstum berücksichtigt werden. Das „unregelmäßige“ Wachstum der nicht-stöchiometrischen Schichten kann mit der Bildung der kristallinen Zweitphasen in Zusammenhang gebracht werden.

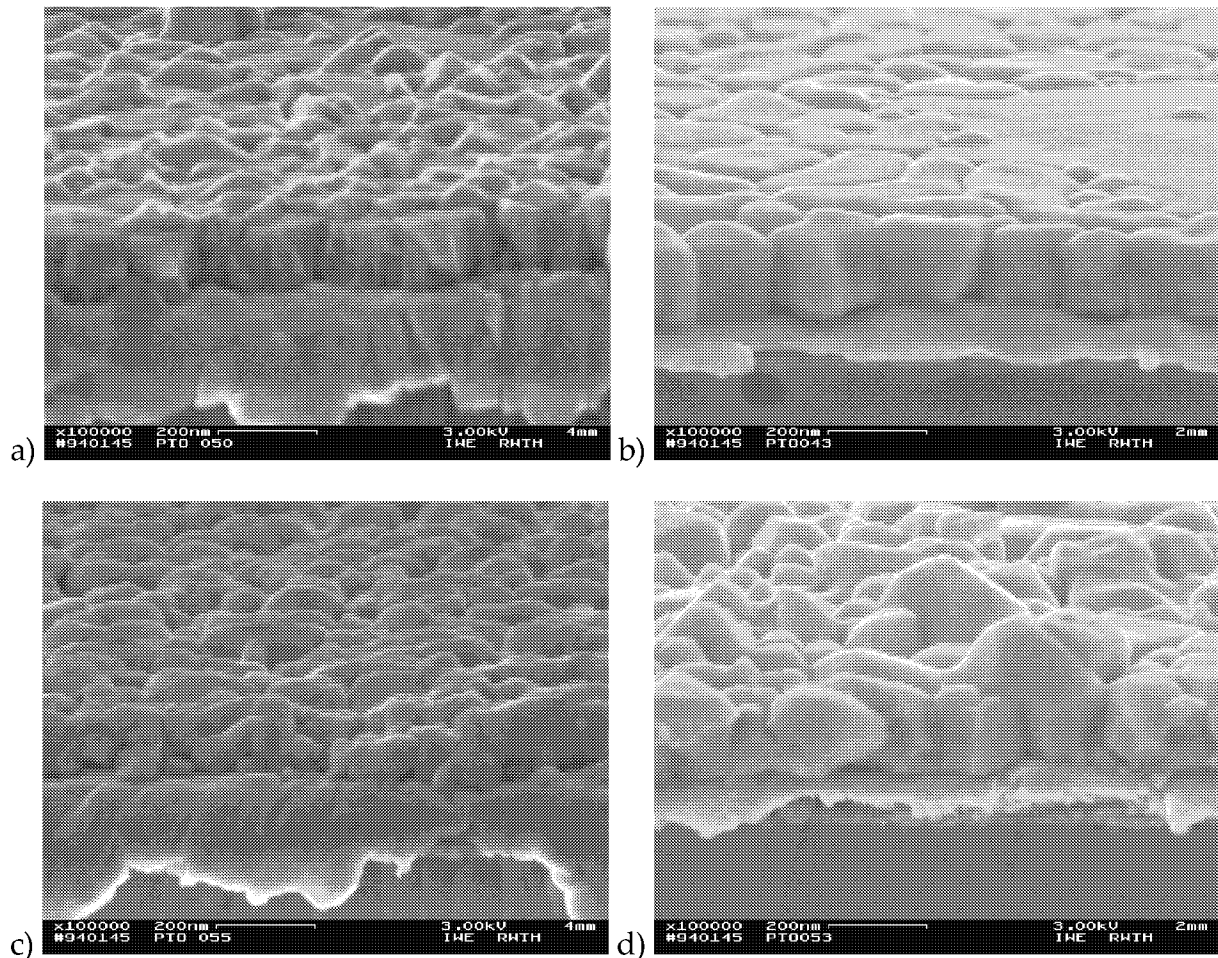


Abbildung 6.31: Bruchkanten von PbTiO_3 -Proben: a) PTO_050 ist stöchiometrisch und bei $T_s=650^\circ\text{C}$ gewachsen, b) PTO_043 hat einen leichten Bleiüberschuß und wurde bei $T_s=665^\circ\text{C}$ hergestellt, c) PTO_055 weist einen starken Bleiüberschuß $(\text{Pb}/\text{Ti})_F=1,73$ auf und wurde bei $T_s=585^\circ\text{C}$ abgeschieden, und d) PTO_053 zeigt einen deutlichen Titanüberschuß $(\text{Pb}/\text{Ti})_F=0,88$ bei $T_s=700^\circ\text{C}$.

Die größte Teil der hergestellten Bleititanat-Proben war zur elektrischen Charakterisierung noch nicht geeignet, was wahrscheinlich auf den Einfluß der Korngrenzen und auf Risse im Material zurückzuführen ist. An den beiden Schichten PTO_038 und PTO_039, die die besten elektrischen Eigenschaften aufwiesen, wurden zusätzlich AFM-Untersuchungen durchgeführt [140]. Beide Proben haben laut XRF-Analyse eine identische, nahezu stöchiometrische Zusammensetzung.

Die AFM-Ansicht in Abbildung 6.32 stammt von der phasenreinen Probe PTO_039, die bei $T_s=650^\circ\text{C}$ hergestellt wurde. Ihre Rauheit liegt bei $\text{rms}(R_q)\approx 15\text{ nm}$, in der SEM-Aufnahme in Abbildung 6.33 ist jedoch gut zu erkennen, daß dieser Wert hauptsächlich durch vereinzelte Cluster aus relativ großen Körnern verursacht wird. Der größte Teil der Schichtoberfläche wird durch gleichmäßige Säulen gebildet, die einen Durchmesser von 100 bis 170 nm haben. Aus dieser kolumnaren Struktur ragen pilzförmig vereinzelte unregelmäßige Cluster hervor, die sich aus mehreren Körnern zusammensetzen.

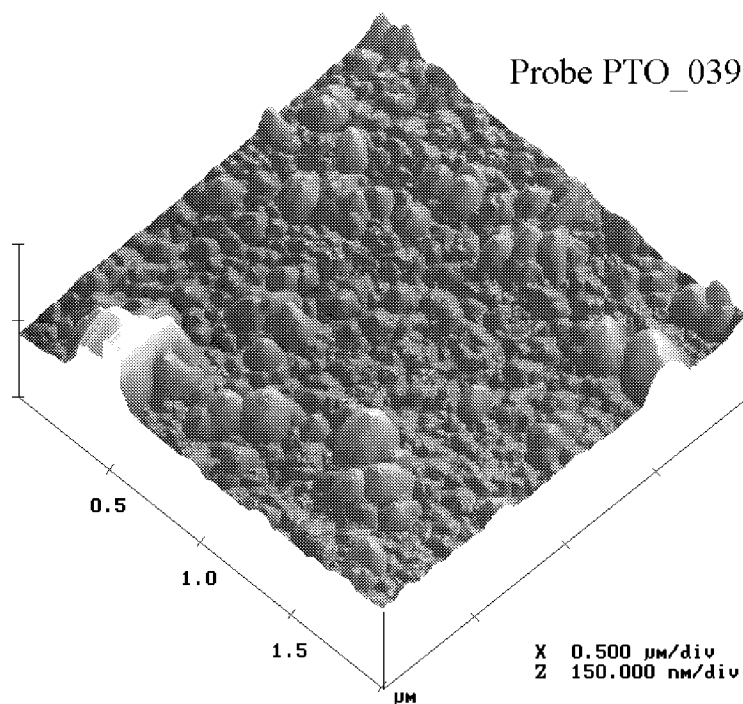


Abbildung 6.32: AFM-Bild der Oberfläche von PTO_039. Diese Probe zeigt im XRD ausschließlich PbTiO_3 -Peaks [140].

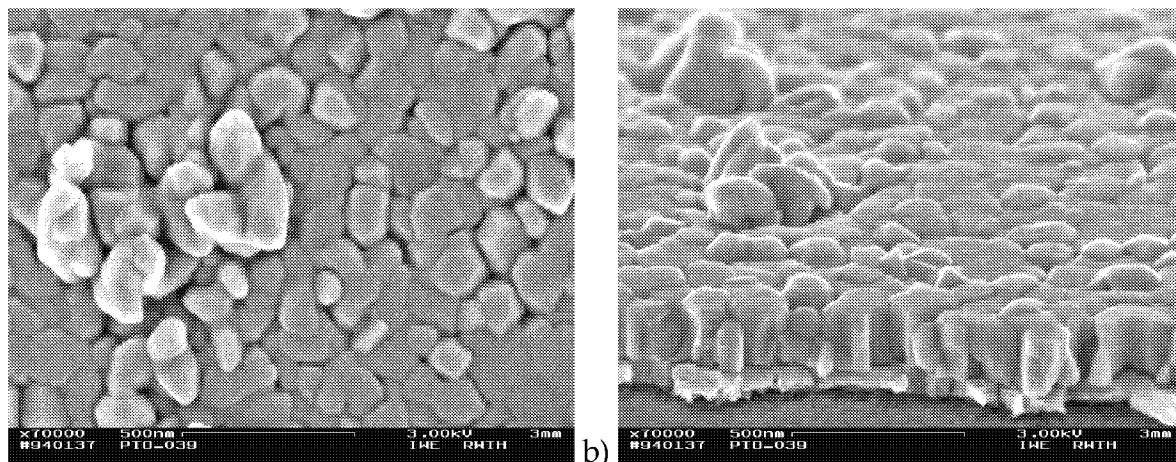


Abbildung 6.33: Aufsicht und Ansicht der Bruchkante der phasenreinen Probe PTO_039. In Übereinstimmung mit dem AFM-Bild sind hier vereinzelte große runde Körner zu sehen, die aus einer gleichmäßigen Säulenstruktur herausragen.

Die Probe PTO_038, deren AFM-Bild in Abbildung 6.34 wiedergegeben ist, wurde bei $T_s = 685^\circ\text{C}$ gewachsen. Ihre Rauheit beträgt $\text{rms}(R_q) \approx 8 \text{ nm}$. Wie in den SEM-Aufnahmen in Abbildung 6.35 zu sehen ist, besteht die Schicht aus mehreren Lagen kantiger Körner. Das Wachstum hat zwar noch kolumnare Tendenzen, die Säulen erstrecken sich jedoch nur selten über die gesamte Schichtdicke. Der Korndurchmesser variiert bei dieser Probe sehr stark, er reicht von 100 bis 400 nm. Obwohl diese Probe mit einem Blei/Titan-Verhältnis von 0,97 noch relativ nah an der stöchiometrischen Zusammensetzung liegt, zeigen sich in dem zugehörigen XRD-Diagramm in Abbildung 6.30b) deutliche Reflexe

einer titanreichen Zweitphase. Die PbTiO_3 -Peaks sind hier eher schwach ausgeprägt, es überwiegt die (111)-Orientierung.

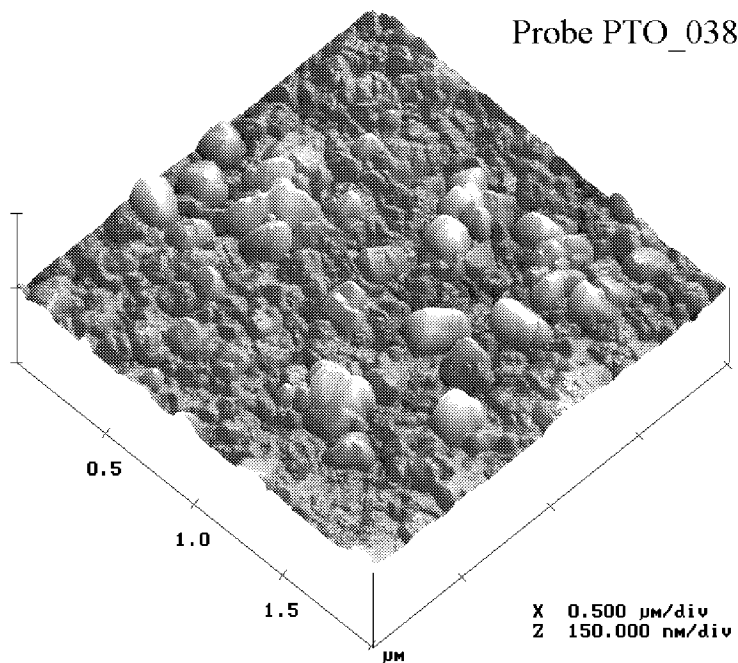


Abbildung 6.34: AFM-Bild der Oberflächen von PTO_038. Diese Probe ist laut XRF-Analyse nahezu stöchiometrisch, zeigt jedoch im Röntgendiffraktogramm deutliche PbTi_3O_7 -Peaks [140].

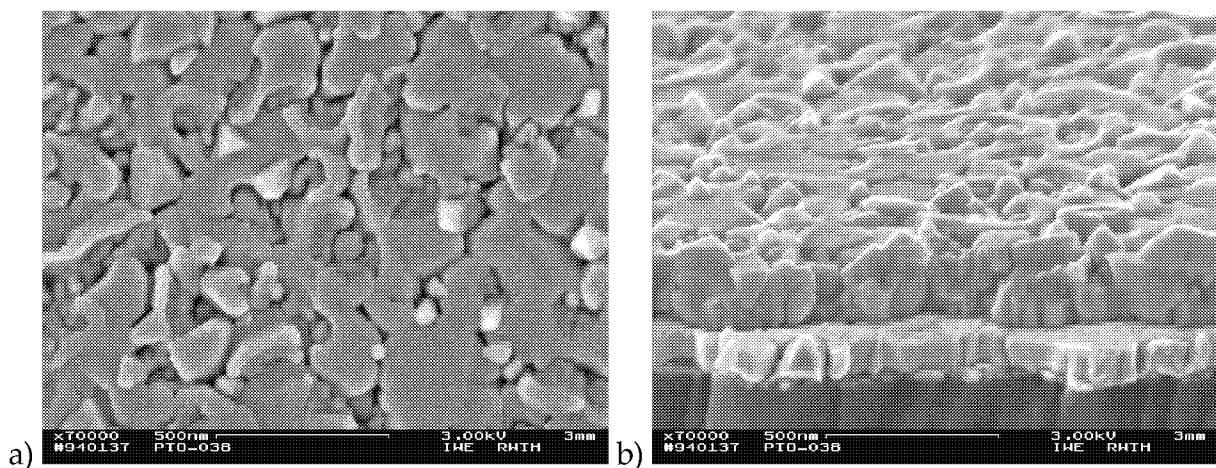


Abbildung 6.35: Aufsicht und Ansicht der Bruchkante der PbTiO_3 -Probe PTO_038. Diese Schicht weist ebenfalls eine vorwiegend kolumnare Struktur auf, die Säulen sind jedoch häufig unterbrochen.

In der SEM-Aufsicht Abbildung 6.35a) sind an einigen Korngrenzen helle Strukturen zu erkennen. Möglicherweise handelt es sich hierbei um Ausscheidungen der titanreichen PbTi_3O_7 -Phase.

Diese Untersuchungen belegen die im Vergleich der XRF- und XRD-Analysen gewonnene Erkenntnis, daß für die PbTiO_3 -Dünnschichten die Wachstumstemperatur nicht nur einen Einfluß auf die Stöchiometrie der Schicht hat, sondern daß über die Temperatur das Schichtwachstum selber in hohem Maße kontrolliert wird.

6.3.4. Elektrische Eigenschaften

Ein großer Teil der hergestellten PbTiO_3 -Proben weist nach dem Aufbringen der Top-Elektrode Kurzschlüsse auf, die sich auch durch eine RTA-Behandlung nicht ausheilen lassen. Da viele dieser Proben einen hohen Widerstand aufweisen, wenn die Meßnadel direkt auf die Oberfläche gesetzt wird, kann die raue Oberfläche der Proben eine mögliche Erklärung für die Kurzschlüsse sein. Risse oder Poren entlang der Korngrenzen, die sich während des Sputterprozesses mit Platin füllen, können leitende Kanäle zwischen Top- und Bottomelektrode bilden.

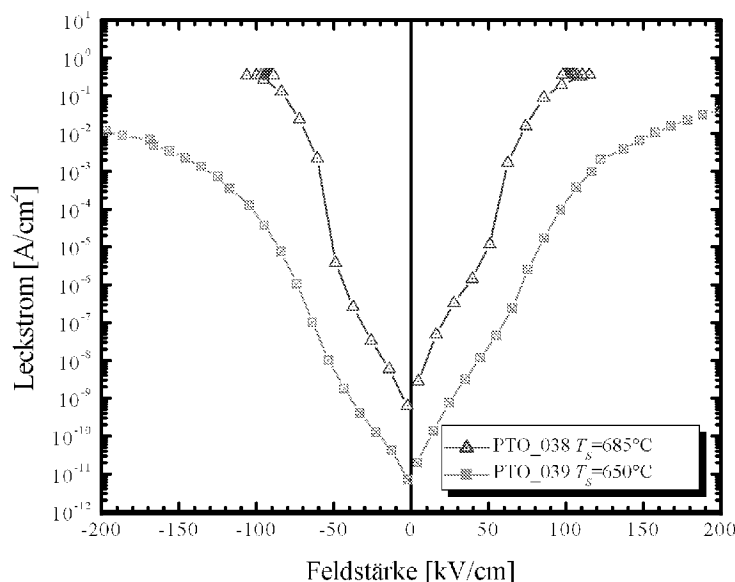


Abbildung 6.36: Leckstromkurven von zwei PbTiO_3 -Proben, die bei verschiedenen Temperaturen aus einer Lösung mit $(\text{Pb/Ti})_L=1,1$ hergestellt wurden. Für positive Feldstärken ist die Bottomelektrode Kathode, bei negativen Feldern wirkt sie als Anode.

Abbildung 6.36 zeigt die Feldabhängigkeit der Leckstromdichte für zwei Bleititanat-Schichten, die bei verschiedenen Temperaturen aus einer Precursorlösung mit $(\text{Pb/Ti})_L=1,1$ hergestellt wurden. Die Konzentration der Lösung betrug 0,025 M, was zu Schichtdicken von ca. 180 nm führte. Beide Proben haben laut XRF-Analyse eine nahezu stöchiometrische Zusammensetzung, PTO_038 (Kurve a) in Abbildung 6.36) zeigt jedoch im Röntgendiffraktogramm Reflexe einer titanreichen Zweitphase. Die XRD-Scans beider Proben wurden bereits diskutiert und sind in Abbildung 6.30 wiedergegeben.

Zur Messung des Leckstromes wurde die angelegte Spannung von Null ausgehend schrittweise erhöht und nach einer Wartezeit von 25 Sekunden der Strom aufgenommen. Positiver und negativer Ast der Kurve wurden an benachbarten Kontakten gemessen.

Die Leckströme beider Proben zeigen eine starke Abhängigkeit vom angelegten Feld und nehmen bei Aussteuerung auf $E=200$ kV/cm über 8 bis 9 Dekaden zu. Für PTO_039 beträgt die Leckstromdichte J bei $E=100$ kV/cm etwa $2 \cdot 10^{-4}$ A/cm² und liegt damit um einige Größenordnungen über den Werten, die Vellaikal und Kingon [46] mit ihren Schichten auf Pt(111)/Ti/SiO₂/Si erreicht haben. Die Leckströme der Probe PTO_038 liegen um 2 bis 3 Dekaden höher, so daß bereits bei $|E| \approx 100$ kV/cm der maximale Aus-

gangsstrom der verwendeten Stromquelle überschritten wird und die Meßkurve an dieser Stelle abbricht.

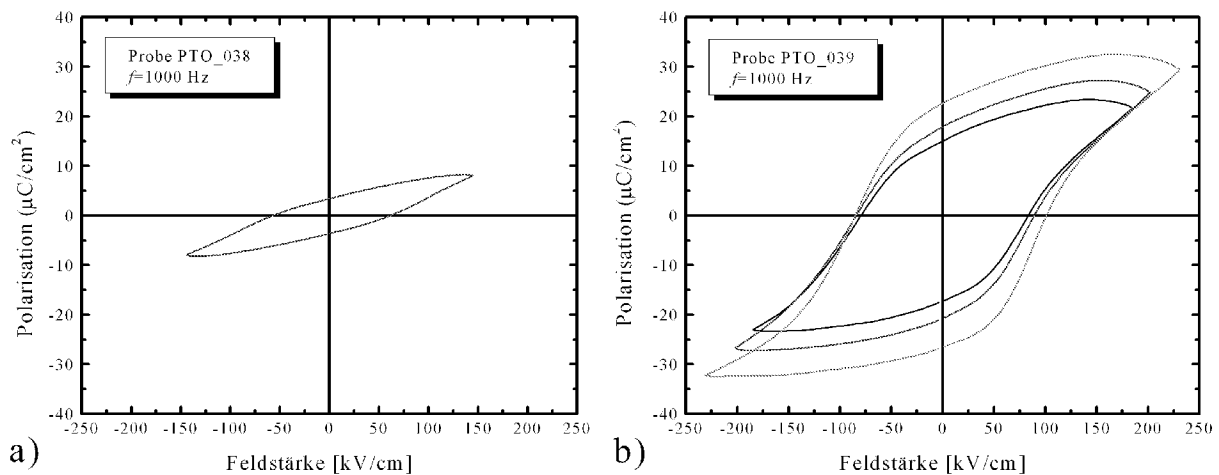


Abbildung 6.37: Hysteresemessungen bei 1 kHz, aufgenommen mit einem aixACCT TF Analyzer 2000. Bedingt durch die hohen Leckströme weisen die Kurven einen sehr stark gekrümmten Verlauf auf. Die Probe PTO_038 ließ sich nur bis 150 kV/cm aussteuern, höhere Felder führten zum Durchschlag.

An beiden Proben wurden Hysteresemessungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 6.37 zusammengefaßt sind. Gemessen wurde mit einem aixACCT TF Analyzer 2000 im Feedback-Verfahren, die Meßfrequenz betrug $f=1$ kHz.

Die Probe PTO_038 ließ sich nur bis $E=150$ kV/cm aussteuern, höhere Feldstärken führten zu einem Durchschlag der Probe. Bei PTO_039 konnte das Feld bis $E=225$ kV/cm erhöht werden. Bedingt durch hohen Leckstromanteil haben die $P(E)$ -Kurven keinen reinen Hystereseverlauf, sondern sind sehr stark gekrümmt. Eine Sättigung wird nicht erreicht.

Zur Ermittlung der genauen Ursache für die schlechten elektrischen Eigenschaften der Bleititanat-Proben müssen noch weitergehende Untersuchungen durchgeführt werden. Als mögliche Gründe kommen z.B. Zweitphasen oder Mikrorisse in Frage.

6.4. (Pb,Ba)TiO₃

Zur Herstellung eines $(\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x})\text{TiO}_3$ -Mischkristallsystems müssen Prozeßbedingungen gewählt werden, die sowohl das Wachstum von carbonatfreiem Bariumtitanat als auch von phasenreinem Bleititanat zulassen. Die untere Grenze des möglichen Temperaturbereiches wird durch das BaTiO_3 gebildet, da es mit den verwendeten Precursoren bei Suszeptortemperaturen unterhalb von 630 bis 650 °C zur Bildung von Bariumcarbonat kommt. Eine obere Grenze für T_s ergibt sich durch das PbTiO_3 , in dem oberhalb von ca. 680 °C eine bleiarne PbTi_3O_7 -Phase entsteht. Stöchiometrische und phasenreine (Pb,Ba)TiO₃-Schichten sind daher am ehesten bei Suszeptortemperaturen zwischen 650 und 680 °C zu erwarten, bei den hier durchgeführten Untersuchungen wurde der Tem-

peraturbereich von 650 bis 700 °C betrachtet. Tabelle 6.4 gibt einen Überblick über alle weiteren Prozeßparameter.

Substrattemperatur T_s	650 – 700 °C
Reaktordruck P_{tot}	2 mbar
Sauerstofffluß Q_{O_2}	120 sccm
Lachgasfluß Q_{N_2O}	120 sccm
Spülfluß Q_{pur}	150 sccm
Waferrotation Q_{GFR}	0,5 sccm
Precursorfluß Q_{Pre}	20 g/h
Verdampfer Temperatur T_v	245 °C
Abscheidezeit t_d	12,5 min

Tabelle 6.4: Prozeßbedingungen bei der Herstellung von $(Pb_xBa_{1-x})TiO_3$ -Dünnschichten.

Die Abscheidung von Blei-Bariumtitanat (PBT) stellt hohe Anforderungen an das Verdampfersystem. Der Barium-Precursor $Ba(thd)_2$ benötigt eine Temperatur von 235 °C um einen Dampfdruck von 0,1 torr zu erreichen, bei ca. 300 °C beginnt er zu zerfallen. $Pb(thd)_2$ hingegen erreicht den gleichen Dampfdruck bereits bei 128 °C, zersetzt sich jedoch bereits bei ca. 250 °C [60]. Damit liegt der Siedepunkt des Barium-Precursors sehr nahe an der Zersetzungstemperatur des Blei-Precursors, was eine präzise Kontrolle der Verdampfungsbedingungen erfordert [123].

Blei-Bariumtitanat wurde auf den gleichen Pt/ZrO₂/SiO₂/Si-Substraten abgeschieden, die bereits zur Herstellung von $PbTiO_3$ verwendet wurden. Oxidierte Siliziumwafer können nicht verwendet werden, da es zur Diffusion des Bleis in die SiO₂-Schicht käme. Das $(Pb+Ba)/Ti$ -Verhältnis („ $(A/B)_L$ “) in den Precursorlösungen lag zwischen 0,8 und 1,25, das Verhältnis von Blei zu Barium („ $(Pb/Ba)_L$ “) zwischen 0,25 und 2,15. Die Konzentration der A- bzw. B-Platz-Komponenten, welche in geringerem Anteil eingewogen wurden, lag üblicherweise bei 0,025 M.

6.4.1. Schichtwachstum

Sowohl das Verhältnis der A-Platz-Ionen zur B-Platz-Komponente Titan als auch das Blei/Barium-Verhältnis weichen in den hergestellten $(Pb,Ba)TiO_3$ -Proben deutlich von der Zusammensetzung der verwendeten Precursorlösungen ab. In Abbildung 6.38 sind $(Pb/Ba)_F$ und $(A/B)_F$ in Abhängigkeit der Lösungszusammensetzung $(Pb/Ba)_L$, $(A/B)_L$ aufgetragen. Die unterschiedlichen Abscheidetemperaturen sind in dieser Darstellung nicht berücksichtigt, d.h. die Meßwerte, die sich bei unterschiedlichen Temperaturen ergaben, wurden übereinander eingetragen. Die vorhandene Temperaturabhängigkeit der Schichtzusammensetzung führt zu einer zusätzlichen Verteilung der Punkte in z-Richtung, aus deren Spannweite der jeweilige Temperatureinfluß abgeschätzt werden kann. Die hier betrachteten Proben wurden bei $T_s=650 - 750$ °C gewachsen.

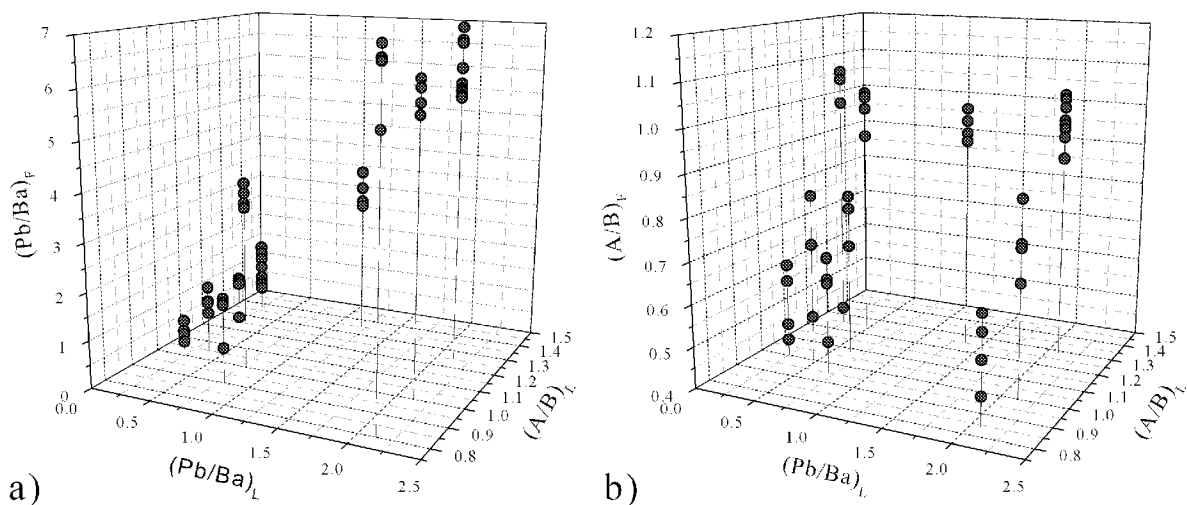


Abbildung 6.38: Abhängigkeit der Schichtzusammensetzung von der Precursorzusammensetzung $(\text{Pb}/\text{Ba})_L$, $(\text{A}/\text{B})_L$ für $(\text{Pb},\text{Ba})\text{TiO}_3$ -Schichten, die bei Temperaturen zwischen 650 und 700 °C gewachsen wurden. a) Blei/Barium-Verhältnis $(\text{Pb}/\text{Ba})_F$, b) $(\text{Pb}+\text{Ba})/\text{Ti}$ -Verhältnis $(\text{A}/\text{B})_F$. Die Meßwerte, die sich bei unterschiedlichen Temperaturen ergaben, wurden übereinander eingetragen, so daß aus der Spannweite der Punkte in z-Richtung der jeweilige Temperatureinfluß abschätzen läßt.

Das $(\text{Pb}/\text{Ba})_F$ -Verhältnis in der Schicht ist stets deutlich größer als das der Lösung, daraus folgt, daß die Einbaueffizienz des Bleis höher ist als die des Bariums. Dies ist konsistent mit den bei der Herstellung von reinem BaTiO_3 bzw. PbTiO_3 beobachteten Wachstumsraten. Für bariumreiche Precursormischungen zeigt $(\text{Pb}/\text{Ba})_F$ eine deutliche Abhängigkeit von dem A/B -Verhältnis der Lösung. Diese Relation nimmt mit zunehmendem Bleigehalt in der Lösung ab, bei $(\text{Pb}/\text{Ba})_L=2,15$ ist praktisch kein Einfluß des A/B -Verhältnisses mehr festzustellen.

Eine Abhängigkeit in umgekehrter Richtung, d.h. ein Einfluß von $(\text{Pb}/\text{Ba})_L$ auf $(\text{A}/\text{B})_F$, tritt nicht auf. Das A/B -Verhältnis in der Schicht ist jedoch temperaturabhängig und stets etwas kleiner als das der Lösung. Stöchiometrische Proben mit $(\text{A}/\text{B})_F=1$ erhält man aus Lösungen mit $(\text{A}/\text{B})_L=1,25$, titanreichere Precursormischungen ergeben auch titanreiche Schichten.

Der Einfluß der Abscheidetemperatur auf die Zusammensetzung der Proben, die aus Lösungen mit $(\text{A}/\text{B})_L=1,25$ hergestellt wurden, ist in Abbildung 6.39 dargestellt. $(\text{Pb}/\text{Ba})_F$ steigt mit der Temperatur leicht an, wogegen der Gesamtanteil der A-Platz-Ionen zu höheren Temperaturen hin abnimmt. In dem betrachteten Temperaturbereich entspricht der Verlauf der $(\text{A}/\text{B})_F$ -Kurve in etwa dem des Bleititanates. Ein direkter Einfluß des Blei/Barium-Verhältnisses der Lösung auf die Temperaturabhängigkeit des A/B -Verhältnisses ist nicht zu erkennen.

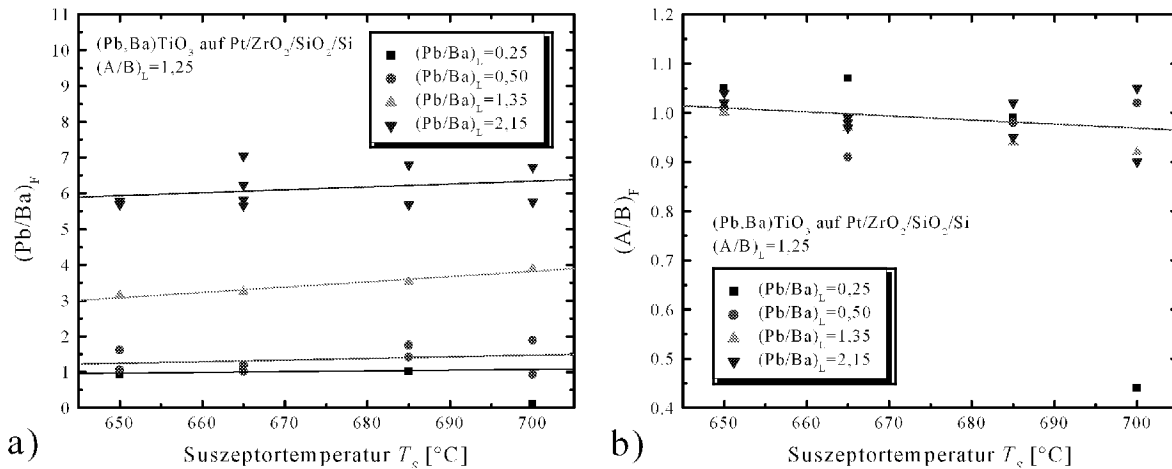


Abbildung 6.39: Schichtzusammensetzung über der Suszeptortemperatur aufgetragen: a) Pb/Ba-Verhältnis $(Pb/Ba)_F$, b) (Pb+Ba)/Ti-Verhältnis $(A/B)_F$. In der Precursorlösung betrug $(A/B)_L=1,25$, $(Pb/Ba)_L$ wurde in vier Schritten zwischen 0,25 und 2,15 variiert.

Vernachlässigt man die Abhängigkeit des Blei/Barium-Verhältnisses von der Temperatur, so lässt sich für $(A/B)_L=1,25$ der Zusammenhang zwischen Lösungs- und Schichtstöchiometrie ausdrücken als:

$$(Pb/Ba)_F = 13,34 + 2,70 \cdot (Pb/Ba)_L. \quad (6.1)$$

Mit dieser Näherung kann das zum Erzielen eines bestimmten Blei/Barium-Verhältnisses in der Schicht erforderliche $(Pb/Ba)_L$ abgeschätzt werden. Die Feinabstimmung der Schichtstöchiometrie erfolgt dann über $(A/B)_L$ und über die Suszeptortemperatur T_s .

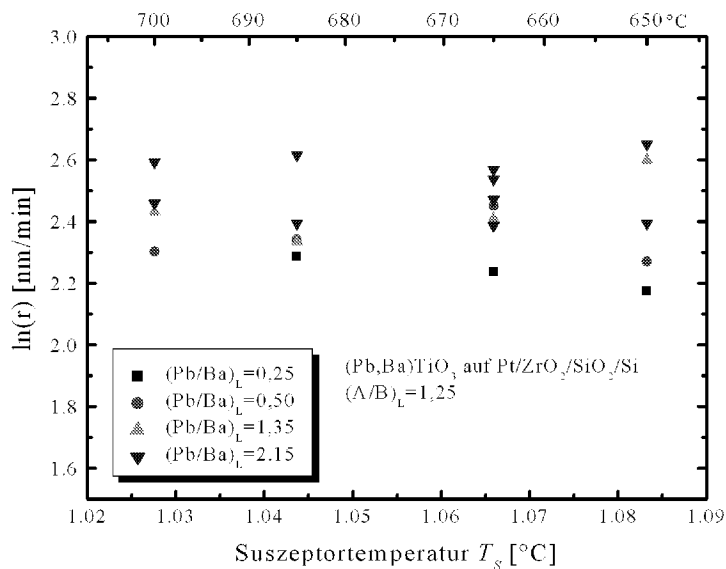


Abbildung 6.40: Wachstumsraten der $(Pb,Ba)TiO_3$ -Schichten aus Abbildung 6.39 in Arrhenius-Darstellung.

$(Pb,Ba)TiO_3$ wächst mit einer Rate von 9 bis 15 nm/min. Abbildung 6.40 zeigt einen Arrhenius-Plot der Wachstumsraten von PBT-Proben, die aus verschiedenen Lösungen mit $(A/B)_L=1,25$ gewachsen wurden. In dem betrachteten Temperaturbereich zeigt die Wachstumsrate eine relativ große Streuung, im Mittel ist jedoch keine nennenswerte

Änderung festzustellen. Dem Prozeß kann daher auch keine effektive Aktivierungsenergie zugeordnet werden.

6.4.2. Strukturelle Charakterisierung

Abbildung 6.41 zeigt die Röntgendiffraktogramme von vier $(\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x})\text{TiO}_3$ -Serien mit unterschiedlichen Blei/Barium-Verhältnissen. Die Zusammensetzungen dieser Schichten entsprechen in etwa $(\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5})\text{TiO}_3$, $(\text{Pb}_{0,6}\text{Ba}_{0,4})\text{TiO}_3$, $(\text{Pb}_{0,8}\text{Ba}_{0,2})\text{TiO}_3$ und $(\text{Pb}_{0,85}\text{Ba}_{0,15})\text{TiO}_3$, wobei der genaue Anteil der Sauerstoffionen nicht bekannt ist, da diese mit dem XRF-Verfahren nicht gemessen werden können. Dem Diagramm in Abbildung 6.39a) lassen sich die exakten Blei/Barium-Verhältnisse der einzelnen Proben entnehmen. Die Dicken der Schichten liegen zwischen 120 und 190 nm.

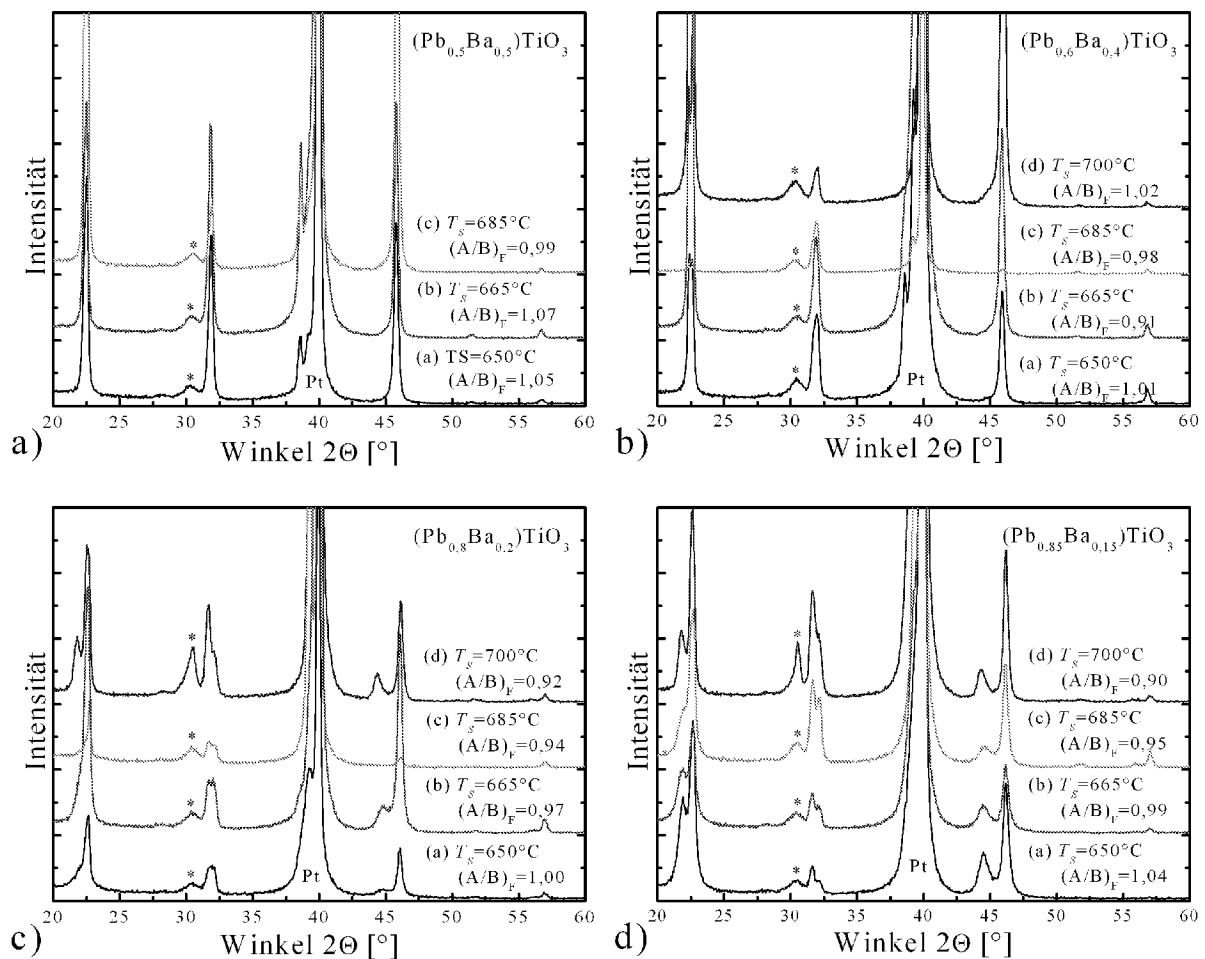


Abbildung 6.41: XRD-Scans von $(\text{Pb},\text{Ba})\text{TiO}_3$ -Proben mit verschiedenem Blei/Barium-Verhältnis. Die Proben wurden aus a) $(\text{Pb}/\text{Ba})_L = 0,25$, b) $(\text{Pb}/\text{Ba})_L = 0,50$, c) $(\text{Pb}/\text{Ba})_L = 1,35$ und d) $(\text{Pb}/\text{Ba})_L = 2,15$ gewachsen. $(A/B)_L$ betrug immer 1,25, die Konzentration der Lösung lag bei 0,025 M. „*“ bezeichnet eine Fremdphase, die dem Substrat ($31,8^\circ$) oder PbTi_3O_7 ($30,9^\circ$) zugeordnet werden kann.

Alle Proben zeigen neben den Reflexen des Perowskits einen weiteren Peak bei ca. 31° , der sich nicht eindeutig zuordnen läßt. Er kann sowohl von der Zirkondioxid-Haft-

schicht des Substrates stammen, als auch von einer titanreichen PbTi_3O_7 -Phase, die bereits bei der Herstellung von Bleititanat beobachtet wurde. Dieser Reflex fehlt bei Proben, die auf $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Substraten abgeschieden wurden, was für ZrO_2 als Ursache spricht, eine überlagerte PbTi_3O_7 -Phase kann jedoch insbesondere in den titanreichen Schichten (Kurven d) in Abbildung 6.41) nicht ausgeschlossen werden. Bei den Bleititanat-Schichten mit deutlichem Titanüberschuß wurde dann allerdings noch ein zweiter PbTi_3O_7 -Reflex beobachtet, der bei $34,6^\circ$ lag.

Die Schichten sind zufällig orientiert, häufig überwiegt jedoch die (100)-Ausrichtung. Blei-Bariumtitanate mit Bariumgehalten oberhalb von 80% (d.h. $(\text{Pb}/\text{Ba})_{\text{F}} > 4$) zeigen eine tetragonale Aufspaltung in die (100)- und (001)- bzw. (110)- und (101)-Reflexe. Die Röntgendiffraktogramme der Proben mit Bleigehalten unterhalb 80% können nur kubisch indiziert werden. An PBT-Pulvern mit einer mittleren Korngröße von 60 nm haben Meng et al. die tetragonale Aufspaltung bis etwa 70% Bleigehalt nachweisen können [141]. $(\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x})\text{TiO}_3$ -Pulver mit $x < 0,7$ zeigten bei ihnen ebenfalls nur noch kubische Reflexe.

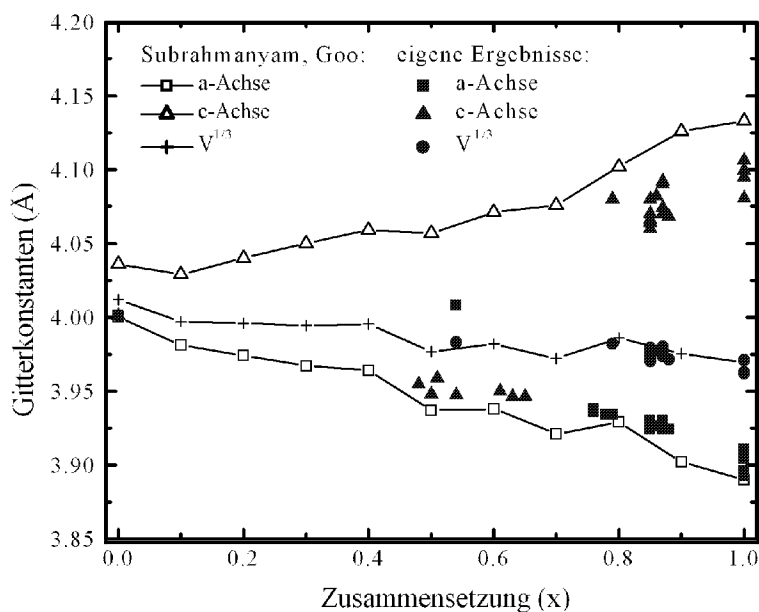


Abbildung 6.42: Gitterkonstanten von $(\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x})\text{TiO}_3$ -Proben in Abhängigkeit der Zusammensetzung x . Zum Vergleich sind die von Subrahmanyam und Goo [142] ermittelten Werte für Bulk-Keramiken gegenübergestellt.

Trägt man die Gitterkonstanten der einzelnen Proben über der Zusammensetzung auf, so zeigt sich, daß die kubische Gitterkonstante der bariumreichen Probe vom Betrag her eher der a -Achse der Pb-reichen Schichten entspricht, und nicht, wie zu erwarten gewesen wäre, der Kubikwurzel des Volumens $V^{1/3}$. In Abbildung 6.42 sind die ermittelten Gitterkonstanten a , c und $V^{1/3} = (a \cdot a \cdot c)^{1/3}$ zusammengefaßt. Zum Vergleich wurden die Daten von Bulk-Keramiken mit eingetragen, die Subrahmanyam und Goo 1998 veröffentlicht haben [142]. Es ist deutlich zu erkennen, daß die tetragonale Verzerrung der $(\text{Pb},\text{Ba})\text{TiO}_3$ -Dünnschichten etwas kleiner ist als die der Bulk-Keramiken, wogegen das Volumen der Elementarzelle ungefähr die gleiche Größe hat. Dieser Effekt wurde

bereits bei den hergestellten BaTiO₃- und PbTiO₃-Proben beobachtet und ist wahrscheinlich auf mechanische Spannungen im Schichtsystem zurückzuführen.

Um die Ursache für die relativ kleinen kubischen Gitterkonstanten der (Pb_{0,6}Ba_{0,4})TiO₃- und (Pb_{0,5}Ba_{0,5})TiO₃-Schichten zu ermitteln, wurden an einer Probe Spannungsmessungen durchgeführt. Hierzu wurden mit dem Röntgendiffraktometer Bragg-Brentano-Scans durchgeführt, bei denen die Probe gegenüber der Meßebebene um $\psi=45^\circ$ bzw. $\psi=53,7^\circ$ verkippt wurde. Auf diese Weise konnten die Flächen- und Raumdiagonalen der Körner parallel zur Substratoberfläche erfaßt werden. In Abbildung 6.43 ist die Verschiebung des (100)-Peaks hin zu (110) und anschließend zu (111) gut zu erkennen. Aus der Position der (110)- und (111)-Reflexe konnte nun die Ausdehnung der Elementarzelle in der Schichtebene ermittelt werden.

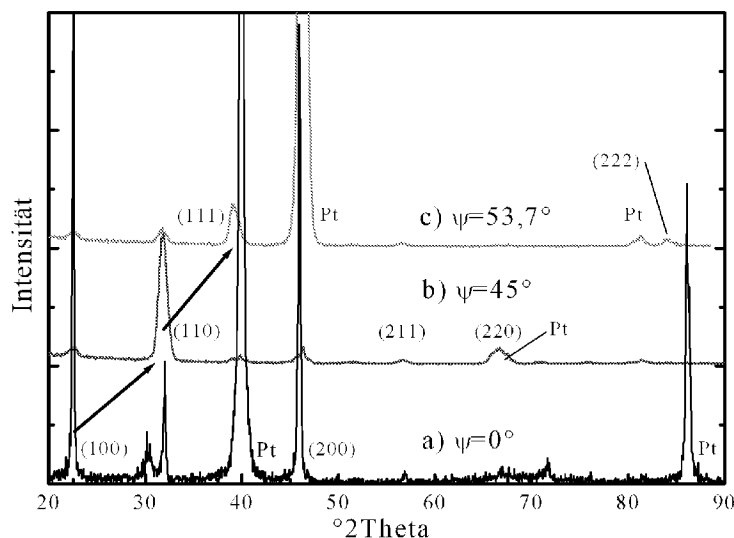


Abbildung 6.43: XRD-Messungen an einer (Pb,Ba)TiO₃-Probe mit $(\text{Pb/Ba})_F=1,19$. Die Schicht wurde relativ zur Meßebebene um a) 0° , b) 45° und c) $53,7^\circ$ verkippt, so daß die (100)-, (110)- und (111)-Achsen der Elementarzellen parallel zur Substratoberfläche erfaßt werden konnten.

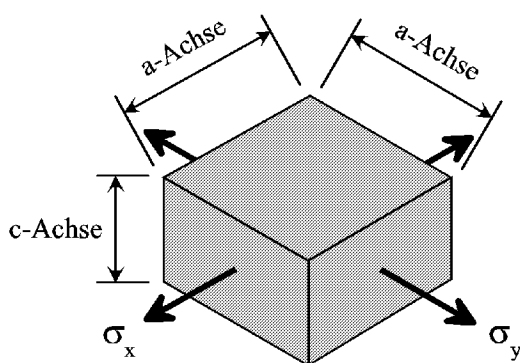


Abbildung 6.44: Umgekehrt tetragonal verzernte Elementarzelle. Zugspannungen σ_x , σ_y in der Schichtebene haben eine Dehnung der beiden a-Achsen und eine Stauchung der in Richtung der Schichtnormalen liegenden c-Achse zur Folge.

Die auf diese Weise zu 4,008 Å ermittelte Gitterkonstante in der Schichtebene ist größer als die in Normalenrichtung gemessene, deren Wert 3,947 Å beträgt. Daraus folgt, daß die Elementarzelle durch die Zugspannung in der Schicht umgekehrt tetragonal verzerrt sein muß, so daß die c-Achse kürzer ist als die beiden a-Achsen. Abbildung 6.44 verdeutlicht diesen Spannungszustand und die daraus resultierende Deformation. Die

hier wirkenden Zugspannungen sind offensichtlich so stark, daß der eigentliche Phasenübergang unterdrückt wird. Sie können auch die Ursache sein für die im Vergleich zu den Bulk-Werten verkürzte c-Achse der $(\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x})\text{TiO}_3$ -Proben mit $x > 0,8$.

Das resultierende Zellenvolumen der untersuchten Probe entspricht wieder den von Subrahmanyam und Goo beschriebenen Bulk-Werten [142]. Für die nicht weiter analysierten quasi-kubischen Proben wird ein ähnliches Verhalten angenommen. Die Symbole in Abbildung 6.42 wurden so gewählt, daß „c“ stets die ausgezeichnete Achse bezeichnet.

6.4.3. Morphologische Charakterisierung

Blei-Bariumtitanat-Proben zeigen eine vorwiegend kolumnare Struktur mit einer relativ unebenen Oberfläche. SEM-Aufnahmen der Bruchkanten von zwei stöchiometrischen PBT-Schichten sind in Abbildung 6.45 wiedergegeben. Die Probe PBTO_044 in Abbildung 6.45a) wurde bei $T_s = 685^\circ\text{C}$ aus einer Precursorlösung mit einem Blei/Barium-Verhältnis $(\text{Pb}/\text{Ba})_L = 0,25$ hergestellt und hat die Zusammensetzung $(\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5})\text{TiO}_3$. Sie besteht aus gleichmäßigen Säulen mit einem Durchmesser von ca. 50 nm, die Oberfläche ist noch relativ eben. Mit steigendem Bleigehalt wird das Schichtwachstum unregelmäßiger, die Oberflächenrauheit nimmt zu.

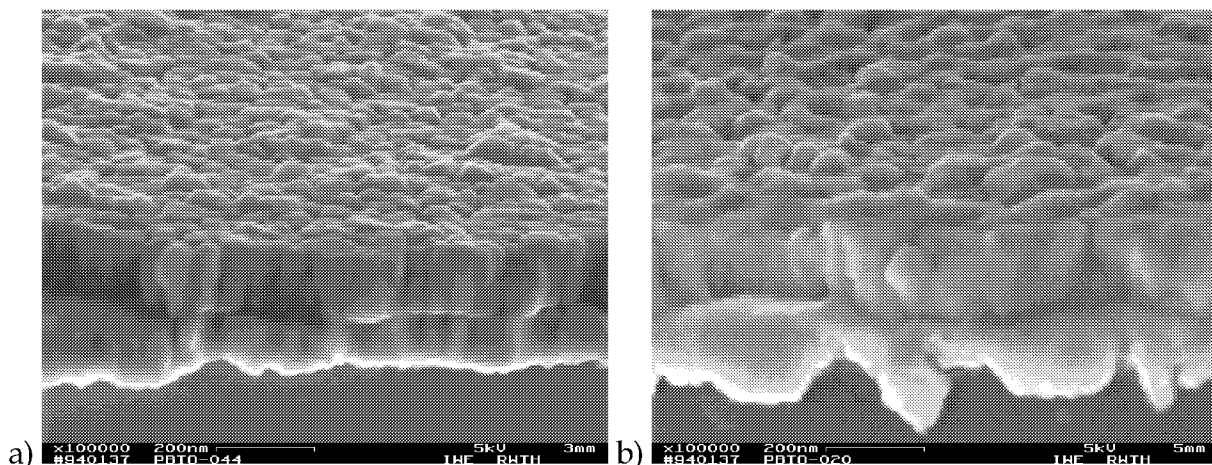


Abbildung 6.45: Ansicht der Bruchkanten von stöchiometrischen PBT-Schichten. a) die Probe PBTO_044 hat die Zusammensetzung $(\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5})\text{TiO}_3$ und wurde bei $T_s = 685^\circ\text{C}$ abgeschieden, b) PBTO_020 wurde bei $T_s = 665^\circ\text{C}$ gewachsen und hat die Zusammensetzung $(\text{Pb}_{0,85}\text{Ba}_{0,15})\text{TiO}_3$. Die Konzentration der Precursorlösung betrug in beiden Fällen 0,025 M, $(\text{A}/\text{B})_L = 1,25$.

Abbildung 6.45b) zeigt die Bruchkante der Probe PBTO_020 mit der Zusammensetzung $(\text{Pb}_{0,85}\text{Ba}_{0,15})\text{TiO}_3$. Die Herstellungstemperatur lag hier bei $T_s = 665^\circ\text{C}$, das $(\text{Pb}/\text{Ba})_L$ -Verhältnis betrug 2,13. Diese Probe weist immer noch eine kolumnare Struktur auf, die Körner sind jedoch wesentlich unregelmäßiger und variieren in ihrem Durchmesser zwischen 50 und 250 nm.

Die Oberfläche der Probe PBTO_020 wurde zusätzlich mittels AFM untersucht, die Ergebnisse sind in Abbildung 6.46 zusammengefaßt. Der Aufsicht und dem 3D-Bild läßt sich entnehmen, daß die Probenoberfläche aus relativ großen Bereichen mit gleichmäßiger Kornstruktur und geringer Rauheit besteht, zwischen denen einzelne große Körner bis zu 80 nm weit emporragen. Der Durchmesser dieser Körner kann bis zu 250 nm betragen, sie waren bereits in der SEM-Aufnahme (Abbildung 6.45b) gut zu erkennen. Über die gesamte Meßfläche beträgt die Rauheit $\text{rms}(R_q)=10$ nm, in den gleichmäßigen Bereichen liegt sie bei $\text{rms}(R_q)=3$ nm. Neben den hervorstehenden Körnern wurden zum Teil auch Löcher beobachtet, deren Tiefe bis zu 30 nm beträgt [140]. In der Aufsicht in Abbildung 6.46 sind die Löcher schwarz und die herausragenden Spitzen weiß dargestellt.

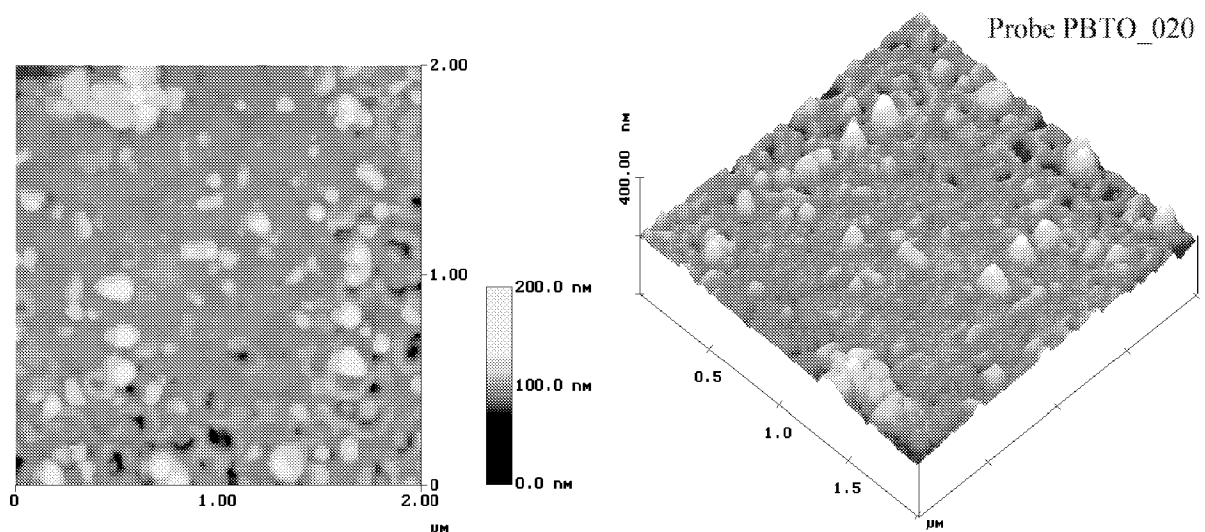


Abbildung 6.46: AFM-Aufnahme der Oberfläche der Probe PBTO_020 in in-plane und 3D-Darstellung. PBT_020 ist stöchiometrisch und hat die Zusammensetzung $(\text{Pb}_{0,85}\text{Ba}_{0,15})\text{TiO}_3$. Die mittlere rms-Rauheit beträgt 10 nm, läßt man die weit hervorstehenden Körner außer Acht, liegt die rms-Rauheit bei ca. 3 nm.

In Abbildung 6.47 ist die AFM-Aufnahme einer weiteren Probe wiedergegeben, die unter den gleichen Bedingungen gewachsen wurde wie PBTO_020 und auch nahezu die gleiche Dicke und Zusammensetzung hat. Hier ist ebenfalls das Wachstum einzelner großer Körner zu beobachten. Diese Strukturen sind jedoch gleichmäßig über die Oberfläche verteilt und von einem Bereich mittlerer Korngröße umgeben. Die mittelgroßen Körner ragen ca. 50 nm über die Oberfläche hinaus, während die großen Körner Höhen von bis zu 200 nm bei einem Durchmesser von über 500 nm erreichen. Eine Aussage darüber, ob sich die großen Körner in ihrer Zusammensetzung von dem Rest der Schicht unterscheiden, kann mit den zur Verfügung stehenden Methoden nicht getroffen werden.

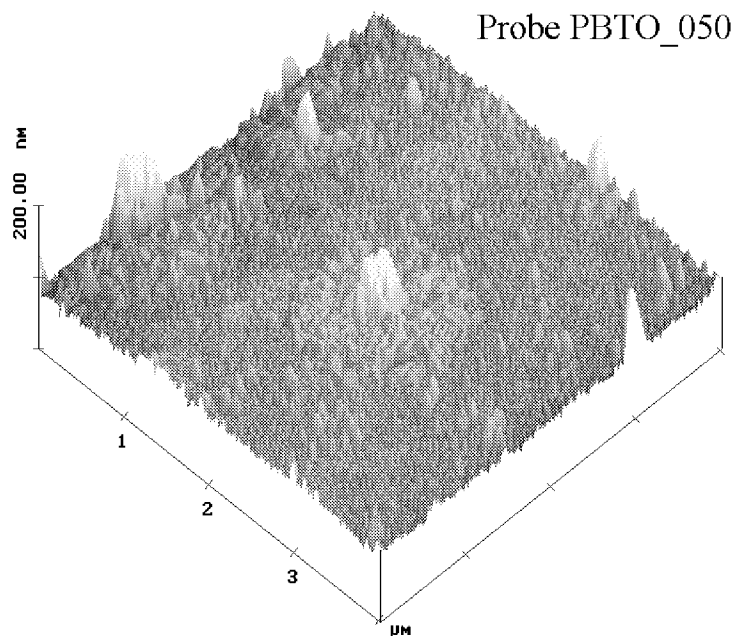


Abbildung 6.47: AFM-Bild der Oberfläche der Probe PBTO_050. Diese Probe wurde unter den gleichen Bedingungen hergestellt und hat die gleiche Zusammensetzung wie PBTO_020 [140].

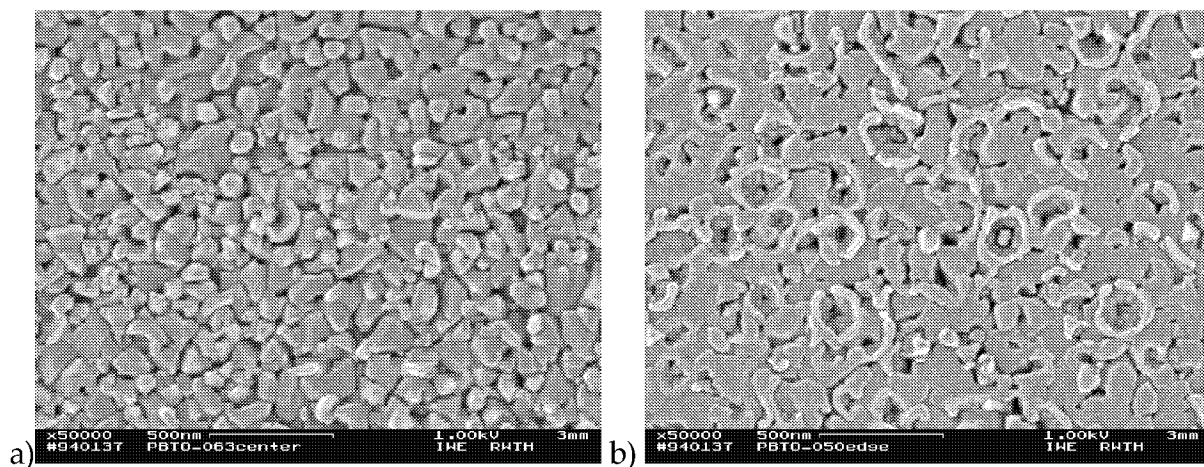


Abbildung 6.48: SEM-Aufnahmen der Oberfläche stöchiometrischer PBT-Schichten: a) PBTO_063 mit der Zusammensetzung $(\text{Pb}_{0,75}\text{Ba}_{0,25})\text{TiO}_3$ und b) PBTO_050 mit der Zusammensetzung $(\text{Pb}_{0,85}\text{Ba}_{0,15})\text{TiO}_3$. Beide Proben wurden bei $T_s = 665^\circ\text{C}$ aus Lösungen mit einer Konzentration von 0,025 M gewachsen.

Die Abhängigkeit der Mikrostruktur von der Schichtzusammensetzung läßt sich in den in-plane SEM-Ansichten in Abbildung 6.48 recht gut zu erkennen. Abbildung 6.48a) stellt eine Schicht mit der Zusammensetzung $(\text{Pb}_{0,75}\text{Ba}_{0,25})\text{TiO}_3$ dar, die bei $T_s = 665^\circ\text{C}$ aus einer Lösung mit $(\text{Pb}/\text{Ba})_L = 1,35$ hergestellt wurde. Die Körner sind relativ gleichmäßig verteilt und haben einen Durchmesser von 100 – 150 nm. Bei der Probe PBTO_050 in Abbildung 6.48b) hingegen sind die von ringförmigen Bereichen umgebenen einzelnen großen Körner zu sehen, die bereits bei der AFM-Analyse aufgefallen sind.

Die SEM-Aufnahmen machen deutlich, daß beim Wachstum von Blei-Bariumtitanaten die Schichtmorphologie in hohem Maße von dem Blei/Barium-Verhältnis beeinflusst

wird. Inwiefern bei dem ungleichmäßigen Schichtwachstum der PBT-Filme mit hohem Bleigehalt die beobachteten unterschiedlichen Kornstrukturen auch unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen, vor allem im Hinblick auf das $(\text{Pb/Ba})_{\text{F}}$ -Verhältnis, muß noch untersucht werden.

7. Schlußfolgerungen

7.1. Zusammenfassung

Die Integration elektrokeramischer Materialien in die CMOS-Siliziumtechnologie erfordert einen Herstellungsprozeß, mit dem keramische Dünnschichten gleichmäßiger Zusammensetzung und Schichtdicke auf dreidimensional strukturierten Oberflächen konform abgeschieden werden können. Dabei dürfen die darunterliegenden Siliziumstrukturen nicht durch zu hohe Prozeßtemperaturen und daraus resultierende Diffusionsprozesse geschädigt werden. Da diese Bedingungen von der „metal-organic chemical vapor deposition“ (MOCVD) erfüllt werden können, wird diese Methode im Hinblick auf industrielle Nutzung als die aussichtsreichste angesehen.

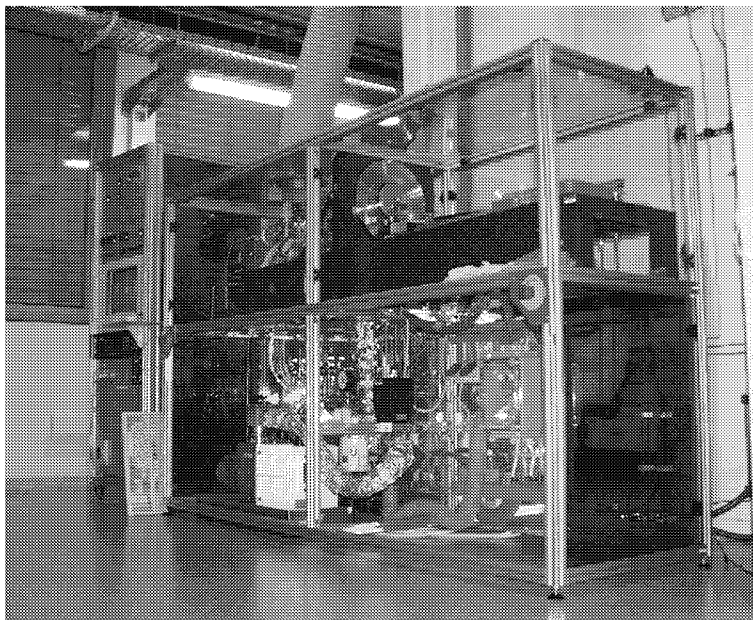


Abbildung 7.1: Einen Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit bildeten Entwicklung und Aufbau einer MOCVD-Versuchsanlage mit neuartigen Ultraschallverdampfer, welche die Herstellung der unterschiedlichsten elektrokeramischen Dünnschichtmaterialien ermöglicht.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich deshalb mit der Herstellung ferroelektrischer Dünnschichten mit Hilfe des MOCVD-Verfahrens. Den Schwerpunkt bildet dabei der Aufbau einer kompletten MOCVD-Versuchsanlage, die mit einem neuartigen kontaktlosen Verdampfersystem ausgestattet ist.

In diesem Verdampfersystem werden die Precursoren von einem Ultraschallzerstäuber vernebelt und dann in einen heißen Gasstrom injiziert, so daß sie verdampfen, ohne mit einer heißen Oberfläche in Berührung zu kommen. Auf diese Weise wird der größte Nachteil konventioneller Verdampferkonzepte, die Verschmutzung des Verdampferelementes durch sich zersetzende Chemikalien, vollständig umgangen, so daß die Anlage nahezu wartungsfrei ist. Im direkten Vergleich mit dem bewährten *Direct Liquid Injection*

Subsystem DLI-25C, welches uns von MKS Instruments leihweise zur Verfügung gestellt wurde, konnten die Vorteile berührungsfreier Verdampfung demonstriert werden.

Darüber hinaus können durch den Einsatz des Ultraschallverdampfers Precursoren mit sehr unterschiedlichen Siedetemperaturen gemeinsam aus einer vorgemischten Precursorlösung („single solution“) verarbeitet werden. Dieser Vorteil wird besonders deutlich mit der Herstellung von $(\text{Pb,Ba})\text{TiO}_3$ demonstriert, bei dem Precursoren mit sehr unterschiedlichen Temperaturfenstern gemeinsam verarbeitet werden müssen. Die Zersetzungstemperatur des verwendeten Blei-Precursors $\text{Pb}(\text{thd})_2$ liegt hier nur ca. 15°C oberhalb der Siedetemperatur des Barium-Precursors $\text{Ba}(\text{thd})_2$.

Ein modularer Aufbau der MOCVD-Anlage ermöglicht den einfachen Austausch einzelner Komponenten. Alle medienberührten Teile können mit wenigen Handgriffen ausgewechselt werden, so daß ein einfacher Wechsel zwischen unterschiedlichen Materialsystemen möglich ist. Nach manuellem Einbau der Probe und Evakuieren des Reaktors läuft der Abscheidvorgang vollautomatisch ab, was zu einer guten Reproduzierbarkeit der Ergebnisse führt.

Darüber hinaus wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Standardprozesse zur Abscheidung der ternären Oxide SrTiO_3 , BaTiO_3 und PbTiO_3 entwickelt und Wachstumsstudien durchgeführt. Am SrTiO_3 vorgenommene elektrische Messungen zeigen eine Schichtqualität, die vergleichbar ist mit den in der Literatur vorgestellten Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen. Weiterhin konnte erstmalig das Mischkristallsystem $(\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x})\text{TiO}_3$ mittels MOCVD abgeschieden werden. Dieses Material ist in Dünnschichtform noch weitgehend unbekannt. Da es einen Übergang zwischen dem in Dünnschichtform superparaelektrischen Bariumtitanat und dem ferroelektrischen Bleititanat darstellt, eignet es sich sehr gut als Modellsystem zur Untersuchung des Einflusses mechanischer Spannungen auf die Schichteigenschaften. Durch Variation des Blei/Barium-Verhältnisses läßt sich die tetragonale Verzerrung der Gitterzellen in weiten Bereichen variieren.

7.2. Ausblick

Mit der vorliegenden Arbeit wurden die Grundlagen geschaffen für eine routinemäßige Herstellung ferro- und paraelektrischer Dünnschichten. Ausgehend von den ermittelten Prozeßparametern kann nun eine weitere Optimierung bezüglich der elektrischen Eigenschaften erfolgen. Darüber hinaus können weitergehende Forschungsarbeiten im Hinblick auf eine 3D-konforme Abscheidung sowie eine Integration der Materialien in die CMOS-Technologie beginnen.

Durch den modularen Aufbau der MOCVD-Anlage sind auch an der Hardware mit geringem Aufwand zahlreiche Modifikationen möglich. So können z.B. weitere Verdampferkonzepte evaluiert werden. Hier ist sicherlich das in Kapitel 3.5.2 beschriebene

Injection-Verfahren von großem Interesse, da auf diese Weise bei Verwendung mehrerer Injektoren relativ einfach Multilayer-Schichtsysteme hergestellt werden können. Um den Anforderungen zukünftiger Prozesse Rechnung zu tragen, wurde bei der Konstruktion der Anlage bereits die Nachrüstung einer Wälzkolbenvorpumpe („roots blower“) vorgesehen, mit der sich bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit im Reaktorraum der Prozeßdruck um eine weitere Dekade reduzieren läßt. Weitere mögliche Erweiterungen wären z.B. ein Pyrometer zur direkten Messung der Oberflächentemperatur des Wafers, eine vollständige Automatisierung des Evakuervorganges durch ein mehrstufiges Bypassventil oder der Einsatz eines Helium/Argon-Gemisches zur stärkeren Kühlung der Reaktordecke.

Die durchgeführten Wachstumsstudien zeigten, daß bei der vorliegenden Abscheidung im Niederdruckbereich die Suszeptortemperatur der wichtigste Prozeßparameter ist, da sowohl Stöchiometrie als auch Wachstumsrate der abgeschiedenen Materialien sehr stark von der Temperatur abhängen. Dies hat zur Folge, daß bereits kleine Änderungen der Suszeptortemperatur, wie sie z.B. durch Schwankungen des zur Waferrotation dienenden Gasstromes hervorgerufen werden, zu Abweichungen der Schichtdicke und –zusammensetzung führen. Insbesondere der verwendete Titan-Precursor $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{thd})_2$ zeigt unterhalb von $T_s=650^\circ\text{C}$ ein stark kinetisch kontrolliertes Verhalten, siehe dazu Abbildung 6.15 sowie die Untersuchungen von Tokita und Okada [56]. Um hier eine möglichst gute Reproduzierbarkeit der hergestellten Dünnschichten zu erzielen, ist auf lange Sicht die Entwicklung neuartiger Precursoren wünschenswert, deren Einbaurate bereits bei niedrigen Temperaturen in Sättigung geht. So kann die Abscheidung in einem vollständig transportkontrollierten Prozeßbereich erfolgen, die Stöchiometrie ist dann weitgehend unabhängig von der Suszeptortemperatur.

Gegensätzliche Forderungen ergeben sich, wenn eine stark 3D-konforme Abscheidung erzielt werden soll. In diesem Fall muß im kinetisch kontrollierten Temperaturbereich gearbeitet werden, damit auch an schwer zugänglichen Stellen ein ausreichender Überschuß an Precursormolekülen gewährleistet ist. Um bei kinetisch kontrollierter Abscheidung gut reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, muß die Temperatur der Waferoberfläche exakt kontrolliert werden. Hier kommt z.B. die oben erwähnte in-situ-Überwachung mit Hilfe eines Pyrometers in Frage.

8. Literaturverzeichnis

- [1] H. Schaumburg, „Keramik“, Bd. 5 der Reihe Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik, Teubner-Verlag (1994)
- [2] „Ferroelectric Thin Films Part II: Device Applications“, *MRS Bulletin* **21**, No. 7 (1996)
- [3] IBM Corp., *U.S. Patent # 3 387 286* (1968)
- [4] A. Spitzer, „Dielektrische Schichten für die Speicherzelle in DRAMs“ aus „Elektrokeramische Materialien – Grundlagen und Anwendung“, Forschungszentrum Jülich GmbH (1995)
- [5] D.E. Kotecki, J.D. Baniecki, H. Shen et al., „(Ba,Sr)TiO₃ dielectrics for future stacked-capacitor DRAMs“, *IBM J. Res. Develop.* **43-3**, 367-382 (1999)
- [6] D.E. Kotecki, „A Review of High-Dielectric Materials for DRAM capacitors“, *Integr. Ferroel.* **16**, 607-625 (1997)
- [7] T. Ueda, A. Noma, D. Ueda, „GaAs MMIC Chip-Sets for Mobile Communication Systems with On-Chip Ferroelectric Capacitors“, *Integr. Ferroel.* **7**, 45-60 (1995)
- [8] H.N. Al-Shareef, D. Dimos, M.V. Raymond, R.W. Schwartz, C.H. Mueller, „Tunability and Calculation of the Dielectric Constant of Capacitor Structures with Interdigital Electrodes“, *J. Electroceram.* **1:2**, 145-153 (1997)
- [9] G.A.C.M. Spierings, P.K. Larsen, „Ferroelectric Memories: Principles, Technology and Properties“ aus „Elektrokeramische Materialien – Grundlagen und Anwendung“, Forschungszentrum Jülich GmbH (1995)
- [10] „Ferroelectric Thin Films Part II: Processing“, *MRS Bulletin* **21**, No. 6 (1996)
- [11] S.M. Sze (Hrsg.), „VLSI Technology“, McGraw-Hill (1988)
- [12] W.R. Runyan, K.E. Bean, „Semiconductor Integrated Processing Technologies“, Addison-Wesley Publishing (1990)
- [13] H. Beneking, „Halbleiter-Technologie“, B.G. Teubner, Stuttgart (1991)
- [14] G.W. Cullen, C.C. Wang (Hrsg.), „Heteroepitaxial Semiconductors for Electronic Devices“, Springer Verlag, New York (1978)
- [15] M. Razeghi, „The MOCVD Challenge“, IOP Publishing (1995)
- [16] A.C. Jones, P. O'Brien, „CVD of Compound Semiconductors“, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1997)
- [17] A. Mesquida Kusters, R. Wuller, H.J. Geelen, A. Kohl, K. Heime, „Sub-half-micrometer pseudomorphic InP_xGa_{1-x}As/InP HEMT's (0.74 ≤ x ≤ 0.81) with very high f_T values“, *IEEE Electron Dev. Letters* **16**, 396-398 (1995)
- [18] A. Mesquida Kusters, K. Heime, „Al-free InP-based high electron mobility transistors: design, fabrication and performance“, *Solid-State Electronics* **41**, 1159-1170 (1997)

- [19] M. Leskelä, H. Mölsa, L. Niinistö, „Chemical vapour deposition of high- T_C superconducting thin films“, *Supercond.Sci.Technol.* **6**, 627-656 (1993)
- [20] C.M. Foster, „Chemical Vapor Deposition of Ferroelectric Thin Films“ aus „*Thin Film Ferroelectric Materials and Devices*“, 167-197, R. Ramesh Hrsg., Kluwer Academic Publ. (1997)
- [21] M. de Keijser, G.J.M. Dormans, P.K. Larsen, „Synthesis of Ferroelectric Thin Films by Organometallic Chemical Vapour Deposition“ aus „*Ferroelectric Thin Films: Synthesis and Basic Properties*“, 485-524, C.P. Araujo et al. Hrsg., Gordon and Breach (1996)
- [22] K. Nagashima, H. Funakubo, „Compositon Control of $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ Thin Films Prepared by Metalorganic Chemical Vapor Deposition“, *Jpn.J.Appl.Phys.* **39**, 212-216 (2000)
- [23] B.W. Wessels, „Metal-Organic Chemical Vapor Deposition of Ferroelectric Oxide Thin Films for Electronic and Optical Applications“, *Annu.Rev.Mater.Sci.* **25**, 525-546 (1995)
- [24] B.W.Wessels, „Ferroelectric oxide epitaxial thin films: synthesis and non-linear optical properties“, *J.Crystal Growth* **195**, 706-710 (1998)
- [25] M.L. Hitchman, K.F. Jensen, „*Chemical Vapor Deposition*“, Academic Press, London (1993)
- [26] C.E. Morosanu, „*Thin Films by Chemical Vapour Deposition*“, Elsevier (1990)
- [27] H.O. Pierson, „*Handbook of Chemical Vapour Deposition, Principles, Technology and Applications*“, Noyes Publications, Park Ridge NJ (1992)
- [28] P. Kirlin, S. Bilodeau, P. van Buskirk, „MOCVD of $BaSrTiO_3$ for ULSI DRAMs“, *Integr.Ferroel.* **7**, 307-318 (1995)
- [29] ATMI Inc., *US Patent #5 204 314* (1993)
- [30] Datenblatt MKS Instruments Bulletin DLI25C-1/99 (1999)
- [31] P. Ehrhart, „Kristallstrukturen von Oxiden“ aus „*Elektrokeramische Materialien – Grundlagen und Anwendung*“, Forschungszentrum Jülich GmbH (1995)
- [32] Landolt-Börnstein, „*Numerical Data and Functional Relationships in Sciene and Technology: Ferroelectric Oxides*“, New Series Vol. **III/3**, Springer Verlag (1981)
- [33] G. Rupprecht, R.O. Bell, B.D. Silverman, „Nonlinearity and Microwave Losses in Cubic Strontium-Titanate“, *Phys.Rev.* **123**, 97-98 (1961)
- [34] R.A. van der Berg, P.W.M. Blom, J.F.M Cillessen, R.M. Wolf, „Field dependent permittivity in metal-semiconducting $SrTiO_3$ Schottky diodes“, *Appl.Phys.Lett.* **66**, 697ff (1995)
- [35] Y. Xu, „*Ferroelectric Materials and their applications*“, North-Holland, Amsterdam (1991)
- [36] B. Jaffe, W.R. Cook, H. Jaffe, „*Piezoelectric Ceramics*“, Academic Press, London (1971)
- [37] S. Hoffmann, „*Modifizierte Erdalkalititanat-Dünnschichten für integrierte Bauelemente: Morphologie, dielektrische Eigenschaften und Ladungstransportmechanismen*“, Dissertation RWTH Aachen, erschienen im VDI-Verlag, Reihe 9, Nr. 288 (1998)

- [38] G. Arlt, D. Hennings, G. de With, „Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics“, *J. Appl. Phys.* **58**, 1619-1625 (1985)
- [39] F. Jona, G. Shirane, „*Ferroelectric Crystals*“, Pergamon Press, Oxford (1962)
- [40] M.E. Lines, A.M. Glass, „*Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*“, Clarendon Press (1977)
- [41] R. Waser, S. Hoffmann, „Microstructure-Property Relationships of (Ba, Sr)TiO₃ Films“, *J. Korean Phys. Soc.* **32**, 1340-1343 (1998)
- [42] W.R. Buessem, L.E. Cross, A.K. Goswami, „Phenomenological Theory of High Permittivity in Fine-Grained Barium Titanate“, *J. Am. Ceram. Soc.* **40**, 33-36 (1966)
- [43] M.H. Frey, L. Xu, P. Han, D.A. Payne, „The role of interfaces on an apparent grain-size effect on the dielectric properties for ferroelectric barium titanate ceramics“, *Ferroelectrics* **206/207**, 337-353 (1998)
- [44] G.W. Dietz, „*SrTiO₃-Dünnschichten unter dem Einfluß elektrischer Gleichfelder*“, Dissertation RWTH Aachen, erschienen im VDI-Verlag, Reihe 21, Nr. 215 (1997)
- [45] R. Waser, „Dielectric Analysis of Integrated Ceramic Thin Film Capacitors“, *Integr. Ferroel.* **15**, 39-51 (1997)
- [46] M. Vellaikal, A.I. Kingon, „Electrical and microstructural characterization of lead-titanate thin films deposited by MOCVD onto platinum and magnesium oxide“, *Thin Solid Films* **287**, 139-145 (1996)
- [47] G.J.M Dormans, M. de Keijser, P.K. Larsen, „PbTiO₃ thin films grown by organometallic chemical vapour deposition“, *Integr. Ferroel.* **2**, 297-310 (1992)
- [48] M. Hoffmann, „*Herstellung und physikalisch-elektrische Charakterisierung von Ba_{1-x}Pb_xTiO₃ Dünnschichten*“, Diplomarbeit D452 am Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik (IWE-II) der RWTH Aachen (1998)
- [49] T. Matsuzaki, H. Funakubo, „Preparation and characterization of Pb(Nb,Ti)O₃ thin films by MOCVD“, *J. Appl. Phys.* **86**, 4559-4564 (1999)
- [50] M. Klee, „Schichtherstellung mit chemischen Methoden: Sol-Gel, MOD“ aus „*Elektrokeramische Materialien – Grundlagen und Anwendung*“, Forschungszentrum Jülich GmbH (1995)
- [51] U. Poppe, „Herstellung von Oxidschichten mit physikalischen Methoden: Sputtern, reaktives Aufdampfen, Laserablation“ aus „*Elektrokeramische Materialien – Grundlagen und Anwendung*“, Forschungszentrum Jülich GmbH (1995)
- [52] L.J. Giling, J. van de Ven, Kapitel 12 aus „*Advanced Crystal Growth*“, Prentice Hall International (1986)
- [53] C.H. Peng, S.B. Desu, „Metalorganic Chemical Vapor Deposition of Ferroelectric Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films“, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1799-1812 (1994)
- [54] P.C. van Buskirk, R. Gardiner, P. Kirlin, S.B. Krupanidhi, „Plasma-enhanced Metalorganic Chemical Vapor Deposition of BaTiO₃ Films“, *J. Vac. Sci. Technol.*, **10(4)**, 1578-1583 (1992)

- [55] R.G. Gordon, S.T. Barry, R.N.R. Broomhall-Dillard, D.J. Teff, „Synthesis and Solution Decomposition Kinetics of Flash-vaporizable Liquid Barium Beta-diketonates“, *Adv.Mater.Opt.Electron.* **10**, 201-211 (2000)
- [56] K. Tokita, F. Okada, „Evaluation of Metalorganic Precursors for Fabrication of Lead-Based Ferroelectric Thin Films“, *Ferroelectrics* **211**, 127-140 (1998)
- [57] H.K. Ryu, J.S. Heo, S.I. Cho, S.H. Moon, „Thermal Decomposition Mechanism of $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{DPM})_2$ “, *J.Electroceram.Soc.* **146** (3), 1117-1121 (1999)
- [58] V. Burtman, M. Schieber, S. Yitzchaik, Y. Yaroslavsky, „Kinetics of evaporation of barium THD precursors used for organometallic chemical vapor deposition (OMCVD) thin films“, *J.Crystal Growth* **174**, 801-805 (1997)
- [59] T. Nakai, T. Tabuchi, Y. Sawado, I. Kobayashi, Y. Sugimori, „Metal Complexes for Preparing Ferroelectric Thin Films by Metalorganic Chemical Vapor Deposition“, *Jpn.J.Appl.Phys.* **31**, 2992-2994 (1992)
- [60] „MOCVD Precursor Products Catalog“, Inorgtech Ltd., 25 James Carter Road, Mildenhall, Suffolk, UK. Tel +44 (0) 1638 714423, Fax +44 (0) 1638 718259
- [61] MERCK Sicherheitsdatenblatt Diethylenglycoldimethylether reinst, CD-ROM Vers. D-A-CH 1998/2 (1998)
- [62] M.L Hitchman, „A consideration of the effect of the thermal boundary layer on CVD growth rates“, *J.Crystal Growth* **48**, 394-402 (1980)
- [63] M.L. Hitchman, „Heterogeneous Kinetics and Mass Transport in Chemical Vapour Deposition Processes“, *Prog.Crystal Growth Charact.*, **4**, 249-281 (1981)
- [64] J.K. Platten, J.C. Legros, „Convection in Liquids“, Springer, New York (1984)
- [65] H. Schlichting, „Grenzschicht-Theorie“, G. Braun, Karlsruhe (1982)
- [66] G.B. Stringfellow, „Organometallic Vapor-Phase Epitaxy“, Academic Press, Boston (1989)
- [67] N.K. Ingle, T.J. Mounziaris, „The onset of transverse recirculations during flow of gases in horizontal ducts with differentially heated lower walls“, *J.Fluid.Mech.* **277**, 249-269 (1994)
- [68] D.I. Fotiadis, M. Boekholt, K.F. Jensen, „Flow and Heat Transfer in CVD Reactors: Comparison of Raman Temperature Measurements and Finite Element Model Predictions“, *J.Crystal Growth* **100**, 577-599 (1990)
- [69] R.J. Field, S.K. Ghandhi, „The growth of GaAs at reduced pressure in an organometallic CVD system“, *J.Crystal Growth* **69**, 581-588 (1984)
- [70] E. Lugscheider, H. Reimann, „Surface Protection by Chemical Vapor Deposition“, International Institute of Welding, *IIW Doc. IC-469-81* (1981)
- [71] E. Lugscheider, S. Schmitz, E. Haberstroh et al., „Elastomerwerkzeuge; Verbesserung von Spritzgieß- und Presswerkzeugen für Elastomere durch PVD- und CVD-Beschichtungen“, *Tagungsband zum VDI Statusseminar Oberflächen- und Schichttechnologien in Mainz*, 340-349 (1995)
- [72] A. Sherman, „Chemical Vapor Deposition for Microelectronics“, Noyes Publications, New Jersey (1987)

- [73] W.S. Rees jr., „CVD of Nonmetals“, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1996)
- [74] Laboratoires d'Electronique Philips, *Europäische Patentschrift EP 0 334 433 B1* (1993)
- [75] M. Deschler, E. Woelk, D. Schmitz, G. Strauch, H. Jürgensen, „Multiwafer MOCVD Systems for Ferroelectrics“, *Integr.Ferroel.* **18**, 119-125 (1997)
- [76] T. Li, P. Zawadzki, R.A. Stall, „Ba_xSr_{1-x}TiO₃ Thin Films Made by TurboDisc PE-MOCVD Techniques“, *Proc. IEEE/CPMT Int'l Electronics Manufacturing Technology Symposium*, 200-204 (1996)
- [77] J.F. Loan, J.J. Sullivan, „Advanced Materials Delivery in CVD Processing“, in *Semiconductor International* **06/1999**
- [78] R. Hiskes, S. A. DiCarolus et al., „Single source metalorganic chemical vapor deposition of low microwave surface resistance YBa₂Cu₃O₇“, *Appl.Phys.Lett.* **59**, 606-607 (1991)
- [79] R.A. Zárate, A.L. Cabera, U.G. Volkmann, V. Fuenzalida, „Growth Studies of Thin Films of BaTiO₃ Using Flash Evaporation“, *J.Phys.Chem.Solids* **59**, 1639-1645 (1998)
- [80] P. van Buskirk, J.F. Roeder et al., „Common and Unique Aspects of Perovskite Thin Film CVD Processes“, *Integr.Ferroel.* **21**, 273-289 (1998)
- [81] C.S. Kang, C.S. Hwang et al., „Preparation and Electrical Properties of SrTiO₃ Thin Films Deposited by Liquid Source Metal-Organic Chemical Vapor Deposition“, *Jpn.J.Appl.Phys.* **35**, 4890-4895 (1996)
- [82] C.S. Kang, H.J. Cho et al., „Deposition Characteristics of (Ba, Sr)TiO₃ Thin Films by Liquid Source Metal-Organic Chemical Vapor Deposition at Low Substrate Temperatures“, *Jpn.J.Appl.Phys.* **36**, 6946-6952 (1997)
- [83] A.E. Kaloyeros, M.E. Thomas, J. Norman, J.J. Sullivan, „Aluminum Interconnects for ULSI: The CVD Route“, in *Semiconductor International* **11/1996**
- [84] A.E. Kaloyeros, M.A. Fury, „Chemical Vapor Deposition of Copper for Multilevel Metallization“, *MRS Bulletin* **18** No. 6, 22-29 (1993)
- [85] J.J. Sullivan, B. Han, S. Hansen, „Optimization of the Copper Precursor Delivery for CVD Deposition Process“, Technical Report, MKS Instruments
- [86] F. Weiss, K. Fröhlich, R. Haase, M. Labeau, D. Selbmann, J.P. Sénateur, O. Thomas, „Preparation of YBa₂Cu₃O₇ films by low pressure MOCVD using liquid solution sources“, *J.Phys IV France* **C3**, 321-326 (1993)
- [87] F. Weiss, U. Schmatz, A. Pisch, S. Pignard, J.P. Sénateur, A. Abrutis, K. Fröhlich, D. Selbmann, L. Klippe, „HTS thin films by innovative MOCVD processes“, *J.Alloys Comp.* **251**, 264-269 (1997)
- [88] J.W.S. Rayleigh, „The Theory of Sound“, 2. Dover Publications, New York (1945)
- [89] R.J. Lang, „Ultrasonic Atomization of Liquids“, *J.Acoust.Soc.Am* **34**, 6-8 (1962)
- [90] K. Fröhlich, J. Šouc, D. Machajdik, A.P. Kobzev, F. Weiss, J.P. Sénateur, K.H. Dahmen, „Properties of Thin Epitaxial Aerosol MOCVD CeO₂ Films Grown on (1102) Sapphire“, *J.Phys IV France* **C5**, 533-540 (1995)
- [91] K. Fröhlich, D. Machajdik, F. Weiss, B. Bochu, „Thin epitaxial CeO₂ films prepared by aerosol MOCVD“, *Mat.Letters* **21**, 377-380 (1994)

- [92] Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der Angewandten Forschung e.V., *Europäische Patentschrift EP 0 794 821 B1* (1998)
- [93] F. Felten, J.P. Senateur, F. Weiss, R. Madar, A. Abrutis, „Deposition of Oxide Layers by Computer Controlled Injection-LPCVD“, *J.Phys IV France C5*, 1079-1086 (1995)
- [94] Centre National de la Recherche Scientifique, France, *U.S. Patent #5 945 162*
- [95] J. Lindner, F. Weiss, J.P. Senateur, et al., „Growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3/\text{LaAlO}_3$ Heterostructures by Injection MOCVD for Microwave Applications“, *J.Europ.Ceram.Soc.* **19**, 1435-1437 (1999)
- [96] J. Roeder, R. Kindle, S. Bilodeau et al., „ARPA Ultradense Capacitors 5th Quarter Review“, ARPA Ultra-Dense Capacitor Materials Processing Partnership (1994)
- [97] M. Hollfelder, „Verwendbarkeit von N_2 als Trägergas bei der Niedrigdruckgasphasenepitaxie von GaAs und $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ “, *Berichte des Forschungszentrums Jülich Jül-2713* (1993)
- [98] B. Schulte, AIXTRON AG, pers. Mitteilung (1997)
- [99] P. Ehrhart, F. Fitsilis, S. Regnery, R. Waser, F. Schienle, M. Schumacher, M. Dauelsberg, P. Strzyzewski, H. Jürgensen, „Deposition of Thin BST Films in a Multi-Wafer Planetary Reactor“, *Integr.Ferroel.* **30**, 183-192 (2000)
- [100] F. Fitsilis, IFF, pers. Mitteilung (2000)
- [101] „MKS Type DLI-25C Direct Liquid Injection Sub-System Instruction Manual“, MKS Instruments, Inc. (1998)
- [102] J. Lindner, P. Schäfer, R. Ganster, „Evaluation of the MKS DLI-25C Liquid Injection Subsystem“, interner Bericht AIXTRON AG, Forschungszentrum Jülich GmbH
- [103] *PCPDFwin 1.3*, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (1997)
- [104] E. Born, G. Paul, „Röntgenbeugung am Realkristall“, Verlag Karl Thiemig, München (1979)
- [105] G. Krüger, „Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von BST- und PBT-Proben mit Hilfe der sequentiellen RFA“, Bericht IFF/ZCH, Forschungszentrum Jülich GmbH (2000)
- [106] W.K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet, „Backscattering Spectrometry“, Academic Press, New York (1978)
- [107] E. Taglauer, W. Heiland, „Physikalische Grundlagen moderner Methoden der Oberflächen- und Dünnschichtanalyse“ aus H. Frey (Hrsg.), „Vakuum-Beschichtung 1“, VDI-Verlag, Düsseldorf (1995)
- [108] „HP4284A Precision LCR Meter Operation Manual“, HP Part No. 04284-90020, Hewlett Packard (1996)
- [109] C.B. Sawyer, C.H. Tower, „Rochelle Salt as a Dielectric“, *Phys.Rev.* **35**, 269-273 (1930)
- [110] P. Schäfer, „Entwicklung eines schnellen Stromverstärkers zur Charakterisierung von ferroelektrischen keramischen Dünnschichten für FE-RAM-Applikationen“, Diplomarbeit D431 am Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik (IWE-II) der RWTH Aachen (1997)

- [111] „Model 617 Programmable Electrometer Instruction Manual“, Keithley Instruments (1984)
- [112] M. Schumacher, „Relaxationsphänomene in keramischen Dünnschichten für zukünftige hochintegrierte Halbleiterspeicher“, Dissertation RWTH Aachen, erschienen im VDI-Verlag, Reihe 5, Nr. 535 (1998)
- [113] D.L. Klipstein, „The Contributions of Edsel Murphy to the Understanding of the Behavior of Inanimated Objects“, *EEE Magazine* **15** (1967)
- [114] P. Schäfer, R. Waser, „MOCVD of Perovskite Thin Films Using an Aerosol-Assisted Liquid Delivery System“, *Adv.Mater.Opt.Elektron.* **10**, 169-175 (2000)
- [115] AIXTRON AG, *US Patent #4 991 540* (1988)
- [116] G. Strauch, AIXTRON AG, pers. Mitteilung (1998)
- [117] „TestPoint Techniques&Reference“, Capital Equipment Corp. (1996)
- [118] M. Krellmann, D. Selbmann, U. Schmatz, F. Weiss, „YSZ Buffer Layers on Technical Substrates for HTSC Current Applications Prepared by AAMOCVD“, *J.Alloys.Comp.* **251**, 307-309 (1997)
- [119] A. H. Lefebvre, „Atomization and Sprays“, Hemisphere Publishing (1989)
- [120] *Datenblatt zum US2-0.8*, Lechler (1994)
- [121] T. Leedham, A.C. Jones, Inorgtech Ltd., pers. Mitteilung (1998)
- [122] W. Ma, P. Schäfer, P. Ehrhart, R. Waser, „MOCVD of BaTiO₃ and SrTiO₃ Thin Films Using a Single Solution Source with a Non-Contact Vaporizer“, *Integr.Ferroel.* **30**, 139-148 (2000)
- [123] P. Schäfer, S. Ritter, R. Ganster, P. Ehrhart, S. Hoffmann, R. Waser, „Preparation of (Pb_xBa_{1-x})TiO₃ Thin Films by MOCVD Using an Aerosol-Assisted Liquid Delivery System“, *Integr.Ferroel.* **30**, 165-173 (2000)
- [124] S. Ritter, P. Schäfer, S. Hoffmann-Eifert, R. Waser, „PbTiO₃ Thin Films prepared by MOCVD: Film Formation and Electrical Properties“, Posterpräsentation auf der Electroceramics 2000 in Portoroz, Slowenien
- [125] I. Kobayashi, Y. Wakao, K. Tominaga, M. Okada, „Preparation of SrTiO₃ Thin Films by Metalorganic Chemical Vapor Deposition“, *Jpn.J.Appl.Phys.* **33**, 4680-4683 (1994)
- [126] C.S. Hwang, J. Park, D.Y. Yang, D.H. Kim, Y.K. Han, K. Oh, C.J. Hwang, „Low Temperature MOCVD of (Ba, Sr)TiO₃ Thin Films for Capacitor Application“, *Integr.Ferroel.* **30**, 37-44 (2000)
- [127] S.K. Streiffer, C. Basceri, C.B. Parker, S.E. Lash, J. Christman, H. Maiwa, A. Kingon, „The Influence of Strain on the Dielectric Behaviour of (Ba_xSr_{1-x}) Ti_{1+y}O_{3+z} Thin Films Grown by LS-MOCVD on Pt/SiO₂/Si“, *Proceedings of the ISAF 98, IEEE 98CH36245*, 31-34 (1998)
- [128] C.L. Jia, IFF, pers. Mitteilung (2000)
- [129] H. Yamaguchi, P.Y. Lesacherre, T. Sakuma, Y. Miyasaka, A. Ishitani, M. Yoshida, „Structural and Electrical Characterization of SrTiO₃ Thin Films Prepared by MOCVD“, *Jpn.J.Appl.Phys.* **32**, 4069-4073 (1993)

- [130] P.Y. Lesaicherre, H. Yamaguchi, T. Sakuma, Y. Miyasaka, M. Yoshida, A. Ishitani, „Preparation of SrTiO_3 Thin Films by ECR and Thermal MOCVD“, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.* **310**, 478-494 (1993)
- [131] H. Yamauchi, T. Kimura, M. Yamada, „ SrTiO_3 Films Prepared by MOCVD using Novel Sr Source“, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.* **361**, 287-292 (1995)
- [132] A. Grill, W. Kane, D. Beach, R. Laibowitz, T. Shaw, „Preparation of Strontium Titanate Films by MOCVD“, *Integr.Ferroel.* **7**, 75-83 (1995)
- [133] H.J. Cho, J.M. Lee, J.C. Shin, H.J. Kim, „Electrical and Microstructural Properties of SrTiO_3 Thin Films Deposited by MOCVD“, *Integr.Ferroel.* **14**, 115-122 (1997)
- [134] G. Siddall, „The Properties of Passive Circuit Elements“ aus „*Thin Film Microelectronics*“, Hrsg. L. Holland, Chapman and Hall Ltd., London (1965)
- [135] H. Funakubo, D. Nagano, A. Saiki, Y. Inagaki, K. Shinozaki, N. Mitzutani, „Residual Strain and Crystal Structure of BaTiO_3 - SrTiO_3 Thin Films Prepared by MOCVD“, *Jpn.J.Appl.Phys.* **36**, 5879-5884 (1997)
- [136] Y. Shichi, S. Tanimoto, T. Goto, K. Kuroiwa, Y. Tarui, „Interaction of PbTiO_3 Films with Si Substrate“, *Jpn.J.Appl.Phys.* **33**, 5172-5177 (1994)
- [137] „*Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*“, Band 47 Blei **Pb-C1** (1969)
- [138] G.J.M. Dormans, P.J. van Veldhoven, M. de Keijser, „Composition-controlled growth of PbTiO_3 on SrTiO_3 by OMCVD“, *J.Cryst.Growth* **123**, 537-544 (1992)
- [139] M. de Keijser, G.J.M. Dormans, P.J. van Veldhoven, P.K. Larsen, „High quality lead zirconate titanate films grown by organometallic chemical vapour deposition“, *Integr.Ferroel.* **3**, 131-137 (1993)
- [140] K. Szot, IFF, pers. Mitteilung (2000)
- [141] J.F. Meng, R.S. Katiyar, G.T. Zou, „Grain Size Effects on Ferroelectric Phase Transition in $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ Ceramics“, *J.Phys.Chem.Solids* **59**, 1161-1167 (1998)
- [142] S. Subrahmanyam, E. Goo, „Diffuse phase transitions in the $(\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x})\text{TiO}_3$ system“, *J.Mater.Sci.* **33**, 4085-4088 (1998)

Forschungszentrum Jülich



Jül-3956
Februar 2002
ISSN 0944-2952

Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Festkörperforschung des Forschungszentrums Jülich. Für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima vor Ort danke ich allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern.

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. R. Waser für die Förderung und Unterstützung der Arbeit bedanken, sowie für die Möglichkeit, diese in Jülich am Institut für Festkörperforschung durchzuführen.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. K. Heime danke ich sehr für die Übernahme des Korreferates und das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse.

Ganz besonderen Dank schulde ich meinem Betreuer, Herrn Dr. P. Ehrhart, der mir jederzeit als Ansprechpartner bei allen auftretenden Problemen zur Seite stand, sowie Frau Dr. S. Hoffmann-Eifert. Ihre Unterstützung bei der Interpretation der Ergebnisse, unsere Diskussionen und die daraus resultierenden Verbesserungsvorschläge haben die Erstellung dieser Arbeit erst möglich gemacht.

Meinen Kolleginnen und Kollegen in Aachen und Jülich danke ich für die ständige Hilfsbereitschaft und die vielen fruchtbaren Diskussionen. Besonders erwähnen möchte ich hier Herrn Dr. W. Ma für die tatkräftige Unterstützung bei der Parameteroptimierung und Herstellung der ersten $\text{Sr}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ -Schichten; Herrn Dipl.-Ing. F. Fitsilis, Frau Dipl.-Phys. G. Krüger sowie Herrn Dipl.-Ing. W. Krumpen vom ZCH für die Durchführung der XRF-Messungen; Herrn Dr. H. Bay und Herrn Dr. K. Schmidt vom ISI für die Durchführung der RBS-Analysen; Herrn Dipl.-Ing. H. Haselier, Herrn Dipl.-Ing. H. John, Herrn Dipl.-Ing. R. Slowak und Frau D. Vucelic für das Back-End-Processing; Frau Dipl.-Phys. S. Ritter für die Unterstützung bei der elektrischen Charakterisierung der Proben sowie Herrn Dipl.-Phys. R. Liedtke für die leihweise Überlassung seines Leckstrommeßplatzes; Herrn Dr. C. Szot für die AFM-Scans; Frau G. Wasse für die SEM-Aufnahmen und Herrn Dr. C. Jia mit seinem Team für die TEM-Bilder.

Nicht unerwähnt bleiben soll hier auch die mechanische Werkstatt des IFF, stellvertretend sei Herr Hirtz genannt, sowie die „guten Geister“ des IFF, Herr U. Dedek, Herr R. Speen und Frau M. Garcia.

Für die Unterstützung meiner Arbeit durch kritische Diskussionen und kurzfristige Bereitstellung von Anlagenteilen gilt mein Dank der AIXTRON AG. MKS Instruments danke ich für die leihweise Überlassung des *DLI-25C*, der Inorgtech Ltd. für die gute Zusammenarbeit bei der Precursoroptimierung.