



Institut für Festkörperforschung

***Abhängigkeit des Leckstromes und der
Dielektrizitätskonstanten in SrTiO_3 - und
 $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ -Dünnschichtkondensatoren
von der Kontaktmetallisierung***

Sam Isao Schmitz

Abhängigkeit des Leckstromes und der Dielektrizitätskonstanten in SrTiO_3 - und $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ -Dünnschichtkondensatoren von der Kontaktmetallisierung

Sam Isao Schmitz

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 4006

ISSN 0944-2952

Institut für Festkörperforschung Jül-4006

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

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

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

Kurzfassung

Aufgrund ihrer elektrischen Eigenschaften besitzen elektrokeramische Materialien (z.B. Titanate) ein großes Potential für Anwendungen in der Mikroelektronik. Neben der Verwendung in Sensoren, Aktoren und elektrooptischen Bauelementen ist vor allem der Einsatz als Dünnschicht-Dielektrikum in Halbleiterspeichern (z.B. DRAMs) von Interesse. Sowohl die Integration dieser Materialien in die Siliziumtechnologie als auch die strukturelle und elektrische Charakterisierung sind daher Thema der Forschung. Durch die Verwendung von elektrokeramischen Materialien, deren Dielektrizitätskonstanten größer als die der derzeit verwendeten $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ - oder Ta_2O_5 -Dielektrika sind, ist eine Steigerung der Speicherdichte und eine Reduzierung der Komplexität des Speicherzellenaufbaus von DRAMs möglich. Da diese Materialien jedoch keine idealen Isolatoren sind, kommt es in den Zellkondensatoren zu Ladungsverlusten, z.B. aufgrund eines zu hohen Leckstroms. Um die Information zu erhalten, muss diese daher in regelmäßigen Zeitabständen erneut in die Speicherzelle geschrieben werden (refresh). Somit sind die Dielektrizitätskonstante und der Leckstrom zwei wichtige Kriterien für die zukünftige Nutzung elektrokeramischer Dünnschichten in elektronischen Bauteilen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die elektrischen Eigenschaften von Dünnschichten aus SrTiO_3 und $(\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3})\text{TiO}_3$ untersucht, die nasschemisch oder aus der Gasphase abgeschieden wurden. Neben der Charakterisierung anhand von Kapazitätsmessungen lag der Schwerpunkt in der Untersuchung des Leckstromverhaltens. Für diese Experimente wurde eine automatisierte Messapparatur aufgebaut, die eine Strommessung mit einer Auflösung von 100 fA ermöglicht. Die Messungen wurden an Dünnschichten mit unterschiedlicher Dicke und verschiedenen Elektrodenmaterialien in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 475 K durchgeführt.

Basierend auf der gemessenen Dickenabhängigkeit der Permittivität wurde an den Grenzflächen zu den Elektroden Randschichten mit einer gegenüber dem Volumen reduzierten Dielektrizitätskonstanten eingeführt. Diese sogenannten „dead layer“ können die Abnahme der Permittivität mit abnehmender Dicke der Schichten erklären. Der Stromtransport durch eine solche Struktur wurde mit Hilfe der Finite-Differenzen Methode simuliert. In dieser Simulation wurden sowohl die Schichteigenschaften (Beweglichkeit der Ladungsträger, Dotierung) wie auch die Absenkung der Barriere aufgrund des Schottky-Effekts berücksichtigt. Der simulierte wie auch der gemessene Strom zeigen qualitativ über weite Bereiche ein Verhalten, welches dem der Schottky-Emission ähnelt. Quantitativ ist er jedoch kleiner als der Schottky-Strom und damit durch die Eigenschaften des Volumens begrenzt. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass die Elektronenkonzentration, die u.a. für die Leitfähigkeit der Schicht verantwortlich ist, stark von den Eigenschaften der Grenzfläche abhängt. Damit lässt sich auch der Einfluss verschiedener Elektrodenmaterialien auf den Leckstrom erklären.

Abstract

Due to their electrical properties electroceramic materials (e.g. Titanates) have a great potential for applications in microelectronics. Apart from the use in sensors, actuators and electro-optical elements, thin films consisting of high permittivity materials are of great interest as dielectrics for semiconductor memories such as DRAMs. Both the integration of these materials into the manufacturing process of conventional CMOS devices as well as the structural and electrical characterisation are therefore topics of research. The use of electroceramic materials with much larger dielectric constants than those of $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ and TaO_5 , dielectric materials in present DRAMs, allows the design of memory cells in a simple stack structure with an increased memory density in the Gb range. However, these materials are not ideal insulators, suffer from charge losses in the cell capacitor due to leakage and relaxation currents. In order to retain the information, the charge has to be renewed in regular time intervals (refresh). Therefore, the dielectric constant and the leakage current are important characteristics of electroceramic thin films for their use in future DRAM applications.

The main part of this thesis considers the electrical characterisation of SrTiO_3 and $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3$ thin films deposited by chemical solution deposition (CSD) and metal organic chemical vapour deposition (MOCVD). Apart from the capacitance measurements the focus lies on the investigation of the leakage current. An automated probe station with a resolution of less than 100 fA was constructed and built to measure leakage currents. These measurements were performed on metal-insulator-metal (MIM) capacitors having different dielectric film thicknesses and different materials were used as top electrode. The test temperature varied between room temperature and 475 K.

The current transport through a MIM-structure was simulated using the finite difference calculation method. Based on the thickness dependence of the permittivity, interface layers with a largely reduced dielectric constant compared to the bulk were assumed at the electrode interfaces. Introduction of these layers, also called “dead” layers, and the consideration of the thin film properties (charge carrier mobility and doping) and the barrier lowering due to the Schottky effect resulted in a good agreement between the simulation and experimental results. In particular, the surprising experimental thickness dependence – decreasing leakage current with decreasing thickness – could be explained. Over a wide voltage range the measurements as well as the simulated leakage currents behave qualitatively like the thermionic emission (Schottky emission). However the absolute value of the leakage current is smaller than the Schottky emission current and, therefore, is bulk limited. The conductivity of the electroceramic thin film depends on the electron concentration within the film which in turn is strongly influenced by the electron concentration at the interface. This influence of the interface explains the Schottky-like behaviour of the leakage current as well as its dependencies on different electrode materials.

Vorwort

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

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. R. Waser für die Förderung und Unterstützung dieser Arbeit und die Möglichkeit, diese Arbeit am Institut für Festkörperforschung durchzuführen.

Herrn Prof. De Doncker danke ich sehr für die Übernahme des Korreferates und das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse.

Meinem Betreuer Herrn Dr. H. Schroeder danke ich für die gute Unterstützung, die ständige Hilfsbereitschaft und die vielen fruchtbaren Diskussionen.

Herrn Dr. P. Meuffels und Herrn Dr. Ch. Szot danke ich ebenfalls für die vielen anregenden Diskussionen.

Weiterhin Danke ich Frau D. Vukelic vom Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik der RWTH Aachen und Herrn Dipl.-Ing. H. Haselier für die Herstellung der Elektroden. Herrn Dr. K. Reichmann danke ich für die Herstellung der benötigten Precursor-Lösungen.

Herrn F. Fitsilis und Herrn S. Regnery danke ich für die Herstellung der MOCVD-Proben.

Frau G. Wasse danke ich für die Anfertigung der SEM-Bilder und Herrn Dr. P. Ehrhart für die Hilfe bei der XRD-Analyse.

Darüber hinaus möchte ich mich besonders bei meinen Eltern und meinem Bruder für ihre Unterstützung und ihren Zuspruch während der gesamten Zeit dieser Arbeit bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Übersicht und Stand der Entwicklung	1
1.2. Zielsetzung	3
2. Materialsysteme	5
2.1. Elektrokeramische Schicht	5
2.1.1. Kristallstruktur	5
2.1.2. Dielektrische Eigenschaften	6
2.1.3. Dünne Schichten	7
2.1.4. Mikrostruktur	9
2.1.5. Defektchemie	9
2.2. Elektroden	10
3. Probenherstellung	12
3.1. Herstellungsmethoden für Dünnschichten	12
3.1.1. Physikalische Herstellungsmethoden	13
3.1.1.1. Verdampfen	13
3.1.1.2. Kathodenzerstäubung	15
3.1.1.3. Laserablation	16
3.1.2. Chemische Herstellungsmethoden	17
3.1.2.1. MOCVD	18
3.1.2.2. CSD	19
3.2. Proben	21
3.2.1. Aufbau der Proben	21
3.2.2. STO-Dünnschichten	22
3.2.3. BST-Dünnschichten	23
4. Strukturelle Charakterisierung - Methoden und Ergebnisse	24
4.1. Rasterelektronenmikroskopie	24
4.2. Röntgenbeugungsanalyse	25
4.3. Röntgenfluoreszenzanalyse	28
4.4. Rasterkraftmikroskopie	29
4.5. Sekundärionen-Massenspektroskopie	31

5. Grundlagen des Ladungstransports in elektrokeramischen Dünnschichten unter Gleichspannungsbelastung	34
5.1. Stromantwort auf Spannungssprung	34
5.1.1. Relaxations-Regime	35
5.1.2. Leckstrom-Regime	36
5.1.3. Degradations-Regime	37
5.2. Leitungsmechanismen	38
5.2.1. Volumenbegrenzter Ladungstransport	38
5.2.2. Elektrodenbegrenzter Ladungstransport	44
6. Ergebnisse der elektrischen Charakterisierung - Methoden und Ergebnisse	49
6.1. Dielektrizitätskonstante und Verlustfaktor	49
6.1.1. Messprinzip	49
6.1.2. Kapazität und Permittivität	50
6.1.2.1. Feldabhängigkeit	51
6.1.2.2. Dickenabhängigkeit	53
6.1.2.3. Frequenzabhängigkeit	55
6.1.3. Verlustfaktor	57
6.2. Messapparatur zur Bestimmung von Leckströmen	58
6.2.1. Messprinzip	58
6.2.2. Leckstrommessapparatur	61
6.3. Leckstrommessungen	63
6.3.1. Datenevaluation	63
6.3.2. Versuchsführung	65
6.3.3. Feldabhängigkeit	69
6.3.4. Temperaturabhängigkeit	71
6.3.5. Dickenabhängigkeit	73
6.3.6. Elektrodenabhängigkeit	74
7. Diskussion und Modellierung der Leckstrommessungen	79
7.1. Herkömmliche Transportmodelle	80
7.2. Erweiterung des Modells	84
7.3. Simulation	89
7.3.1. Grundlagen der Simulation	90

7.3.2. Randbedingungen der Simulation	92
7.3.3. Simulationsparameter und ihr Einfluss auf den Leckstrom	94
7.3.4. Vergleich Simulation - Experiment	101
8. Schlussfolgerungen	104
8.1. Zusammenfassung	104
8.2. Ausblick	106
Anhang	108
A.1. Übersichtstabelle zu den untersuchten Schichten	108
A.2. Syntheseprotokoll zur Herstellung der CSD-Lösungen	109
Literatur	112

Verzeichnis verwendeter Symbole

a	Gitterkonstante, Grenzschichtdicke
A, A^*	Fläche, Richardson-Dushman-Konstante, effektive Richardson-Konstante
C	Kapazität, Curie-Weiss-Konstante
d, d_{hkl}	Schichtdicke, Netzebenenabstand
D	Verschiebungsdichte, Verlustfaktor
D_0, D_n	Diffusionskonstanten
E	elektrische Feldstärke
$f, \Delta f$	Frequenz, Bandbreite des Rauschens
$f, f_\alpha, f(W)$	Atomfaktor, Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion
$g(W)$	Zustandsdichte
$\vec{G}_{hkl}$	Gittervektor des reziproken Gitters
G	Leitwert
(hkl)	Miller'sche Indizes
H_C, H_P	Bezeichnung für Messleitungen
ΔH_S	Standardenthalpie des Schottky-Gleichgewichtes
I	Strom
J	Stromdichte
k	ganzzahliger Parameter in der Simulation
$\vec{K}$	Streuvektor
K_s	Massenwirkungskonstante des Schottky-Gleichgewichtes
L_C, L_P	Bezeichnung für Messleitungen
m, m^*	Steigung einer Geraden, effektive Masse
n, n_0	ganzzahlige Ordnungszahl, Elektronenkonzentration
nil	defektfreier Kristall
N	Anzahl der Volumenelemente
N_A, N_D	Akzeptorkonzentration, Donatorkonzentration
N_C	effektive Zustandsdichte im Leitungsband
N_t	Dichte der Störstellen
p	Löcherkonzentration
p_{O_2}	Sauerstoffpartialdruck
P	Polarisation

$\vec{r}$	Ortsvektor
R	Widerstand
R_A, R_B, R_O	Ionenradien
S_{hkl}	Strukturfaktor
ΔS_S	Standardentropie des Schottky-Gleichgewichtes
t	Zeit, Toleranzfaktor nach Goldschmidt
T, T_0, T_C	Temperatur, Phasenübergangstemperatur, Curie-Temperatur
T_e	Elektronentemperatur
U	Spannung
ΔU	Stufenhöhe der Spannungstreppe
U_{TFL}	Grenzspannung für raumladungsbegrenzte Ströme
v_R	Rekombinationsgeschwindigkeit
$V_M^x, V_M^l, V_M^\parallel$	Kationenleerstellen
$V_O^x, V_O^\bullet, V_O^{\bullet\bullet}$	Anionenleerstellen
W	Energie
W_A, W_D	Aktivierungsenergie, Energieniveau eines Akzeptors bzw. Donators
$\Delta W_f, \Delta W_t$	Energiebreite der flachen Störstellen, Abstand der tiefen Störstellen zur Leitungsbandkante
W_{Fi}, W_L, W_V	Fermienergie, untere Leitungsbandkante, obere Valenzbandkante
W_{degr}	Aktivierungsenergie der Degradation
W_g	Bandabstand
W_M	Austrittsarbeit eines Metalls
W_t	Energieniveau tiefer Störstellen
x	Ortskoordinate
X_C	Impedanz der Kapazität C_X
z	Wertigkeit
Z	Impedanz
$\alpha, \alpha_1, \alpha_{11}$	Exponent des Curie- von Schweidler Gesetzes, Koeffizienten der LGD-Theorie
γ	Verhältnis der Zustandsdichten
$\tan\delta$	Verlustwinkel
ϵ_B, ϵ_l	Dielektrizitätszahl des Volumens, der Randschicht

$\epsilon_r, \underline{\epsilon}_r, \epsilon'_r, \epsilon''_r$	relative Dielektrizitätszahl, komplexe relative Dielektrizitätszahl, Realteil und Imaginärteil der relativen Dielektrizitätszahl
ϵ_{opt}	optische Dielektrizitätskonstante
λ	Wellenlänge
μ, μ_n, μ_p	Beweglichkeit, Beweglichkeit der Elektronen, Beweglichkeit der Löcher
$\theta, \theta_{\text{hkl}}$	Winkel in der Röntgenbeugungsanalyse
$\Delta\theta$	Offset-Winkel in der Röntgenbeugungsanalyse
ρ	Raumladungsdichte
σ	Leitfähigkeit
τ	charakteristische Lebensdauer
φ	elektrisches Potential
ϕ	Winkel in der Röntgenbeugungsanalyse
Φ_B	Barrierenhöhe
$\Delta\Phi$	feldstärkeabhängige Barrierenabsenkung
Φ_I	Austrittsarbeit eines Isolators
Ψ	Winkel in der Röntgenbeugungsanalyse
ω	Kreisfrequenz
χ	dielektrische Suszeptibilität
$e_0\chi$	Elektronenaffinität des Dielektrikums

Verzeichnis verwendeter Naturkonstanten

c_0	$= 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m/s}$	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
e_0	$= 1,6019 \cdot 10^{-19} \text{ As}$	Elementarladung
h	$= 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ Ws}^2 = 4,136 \cdot 10^{-15} \text{ eVs}$	Planck'sches Wirkungsquantum
$\hbar$	$= h/2\pi = 6,583 \cdot 10^{-16} \text{ eVs}$	
k	$= 1,3803 \cdot 10^{-23} \text{ Ws/K} = 8,6166 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$	Boltzmannkonstante
m_e	$= 0,91 \cdot 10^{-30} \text{ Ws}^3/\text{m}^2 = 0,91 \cdot 10^{-34} \text{ Ws}^3/\text{cm}^2$	Ruhemasse des Elektrons
m_p	$= 1,67218 \cdot 10^{-27} \text{ Ws}^3/\text{m}^2 = 1,67218 \cdot 10^{-31} \text{ Ws}^3/\text{cm}^2$	Ruhemasse des Protons
N_A	$= 6,0236 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Avogadrozahl
ϵ_0	$= 8,8542 \cdot 10^{-14} \text{ As/Vcm}$	elektrische Feldkonstante
ϑ_0	$= -273,15 \text{ }^\circ\text{C}$	absoluter Nullpunkt
μ_0	$= 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Vs/Am} = 4\pi \cdot 10^{-9} \text{ Vs/Acm}$	magnetische Feldkonstante

Verzeichnis verwendeter Abkürzungen

AFM	<u>a</u> tomic <u>f</u> orce <u>m</u> icroscope
BST	<u>B</u> arium- <u>S</u> trontium <u>t</u> itanat
BTO	<u>B</u> arium <u>t</u> itanat
CSD	<u>c</u> hemical <u>s</u> olution <u>d</u> eposition
CVD	<u>c</u> hemical <u>v</u> apour <u>d</u> eposition
DC	<u>d</u> irect <u>c</u> urrent
DRAM	<u>d</u> ynamic <u>r</u> andom <u>a</u> ccess <u>m</u> emory
ECR	<u>e</u> lectron <u>c</u> yclotron <u>r</u> esonance
EEPROM	<u>e</u> lectrically <u>e</u> rasable <u>p</u> rogrammable <u>r</u> ead- <u>o</u> nly <u>m</u> emory
EGMMA	2-Methoxyethanol
FeRAM	<u>f</u> erroelectric <u>r</u> andom <u>a</u> ccess <u>m</u> emory
FET	<u>f</u> ield <u>e</u> ffect <u>t</u> ransistor
FeFET	<u>f</u> erroelectric <u>f</u> ield <u>e</u> ffect <u>t</u> ransistor
GND	<u>g</u> round
Hacac	Acetylaceton
HOAc	Essigsäure
kfz	<u>k</u> ubisch- <u>f</u> lächen <u>z</u> entriert
LDS	<u>l</u> iquid <u>d</u> elivery <u>s</u> ystem
LGD	<u>L</u> andau- <u>G</u> inzburg- <u>D</u> evonshire
LPD	<u>l</u> iquid phase <u>d</u> eposition
MBE	<u>m</u> olecular <u>b</u> eam <u>e</u> pitaxy
MC	<u>M</u> ikro <u>c</u> ontroller
MIM	<u>M</u> etall- <u>I</u> solator- <u>M</u> etall
MMIC	<u>m</u> onolithic <u>m</u> icrowave <u>i</u> ntegrated <u>c</u> ircuit
MOCVD	<u>m</u> etal <u>o</u> rganic <u>c</u> hemical <u>v</u> apour <u>d</u> eposition
MOD	<u>m</u> etal <u>o</u> rganic <u>d</u> ecomposition
MOMBE	<u>m</u> etal <u>o</u> rganic <u>m</u> olecular <u>b</u> eam <u>e</u> pitaxy
NoB	<u>n</u> egativ <u>o</u> n <u>b</u> ottom
PC	<u>P</u> ersonal <u>C</u> omputer
PE-MOCVD	<u>p</u> lasma <u>e</u> nhanced <u>m</u> etal <u>o</u> rganic <u>c</u> hemical <u>v</u> apour <u>d</u> eposition
PLD	<u>p</u> ulsed <u>l</u> aser <u>d</u> eposition

PoB	positiv on bottom
PVD	physical vapour deposition
R	Alkylrest
RF	radio frequency
RMS	root mean square
RT	Raumtemperatur
RTA	rapid thermal annealing
RTP	rapid thermal processing
SEM	scanning electron microscope
SIMS	secondary ion mass spectrometry
SRO	Strontiumruthenat
STO	Strontiumtitanat
TBT	Titan-tetra-n-butylat
TFL	traps filled limit
UV	ultra violet
XRD	x-ray diffraction
XRF	x-ray fluorescence

1. Einleitung

1.1. Übersicht und Stand der Entwicklung

Elektrokeramische Materialien sind schon seit längerer Zeit Thema weltweiter Forschungsaktivitäten. Neben dem herkömmlichen Einsatz dieser Materialien in der Mechanik (z.B. Schutzschichten), der Medizin, der Optik (z.B. Antireflexionsschichten) und Elektrotechnik (z.B. Kondensatoren, dielektrische Resonatoren, Kalt- und Heißeiter) bilden sie auch ein großes Potential für Anwendungen in der Mikroelektronik. Dieses Potential beruht vor allem auf dem breiten Spektrum von Materialeigenschaften, die diese Werkstoffe aufweisen. Die Materialeigenschaften umfassen ferroelektrische, piezoelektrische, elektrooptische und magnetooptische Effekte sowie ionenleitende, halbleitende, metallisch leitende und supraleitende Eigenschaften.

Die Integration elektrokeramischer Dünnschichten in die Siliziumtechnologie führt aufgrund des weiten Spektrums der Materialeigenschaften dieser Schichten zu einer Vielzahl neuartiger mikroelektronischer Bauelemente im Bereich der Sensoren, Aktoren, Elektrooptik und Datenspeicher [1]-[5].

Ein Großteil der Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten von Halbleiterfirmen zum Einsatz elektrokeramischer Materialien in Speicherbausteinen zielt auf zwei Anwendungsbereiche ab. Einen Forschungsschwerpunkt stellen die ferroelektrischen Dünnschichten dar, die aufgrund ihrer ferroelektrischen Materialeigenschaften im Bereich der nichtflüchtigen Speicher eingesetzt werden können. Für diese sogenannten FeRAMs (ferroelectric random access memory) werden Dünnschichten wie z.B. Bleizirkonat-Titanat ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$) oder Strontium-Bismut-Tantalat ($\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$) eingesetzt. Die FeRAMs zeichnen sich durch schnelle Zugriffszeiten (kleiner 50 ns) und eine hohe Anzahl von Schreibzyklen (größer 10^{14}) aus [6], [7] und sind damit eine Alternative zu den herkömmlichen EEPROMs (electrically erasable programmable read-only memory) und Flash-Speichern [8].

Der ständig wachsende Bedarf an flüchtigen Halbleiterspeichern (DRAM, dynamic random access memory) mit höherer Speicherdichte erfordert eine immer höhere Integrationsdichte. Damit die in Form von Ladung gespeicherte Information sicher erkannt werden kann, darf die Kapazität des Speicherkondensators einen vorgegebenen Wert (ungefähr 30 fF pro Speicherzelle) nicht unterschreiten [9]. Um bei gegebener Kapazität die Speicherdichte zu erhöhen, kann wie aus Gleichung 1.1 zu ersehen ist, die Geometrie oder die Dielektrizitätszahl (ϵ_r) des Dielektrikums geändert werden.

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (1.1)$$

C beschreibt die Kapazität des Speicherkondensators, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, ϵ_r die Dielektrizitätszahl des Dielektrikums, A die Fläche des Kondensators, d die Dicke des Dielektrikums.

Die steigende Speicherdichte bei abnehmender Zellengröße wurde bisher durch die Reduzierung der Dicke d des Dielektrikums und durch Vergrößerung der Fläche A durch

Nutzung der dritten Dimension erreicht (Trench-Zelle und Stacked-Zelle). Abbildung 1.1 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer DRAM-Speicherzelle und den Querschnitt durch drei verschiedene Speicherzelltypen. Beide Parameter stoßen jedoch bei der 1 GBit Speichergeneration an ihre Grenzen. Die Herstellung der 3D-Struktur zur Vergrößerung der Fläche A wird sehr komplex und damit zu teuer, während die weitere Reduzierung der Dicke d unter 5 nm zu großen Ladungsverlusten aufgrund von Tunnelströmen führt.

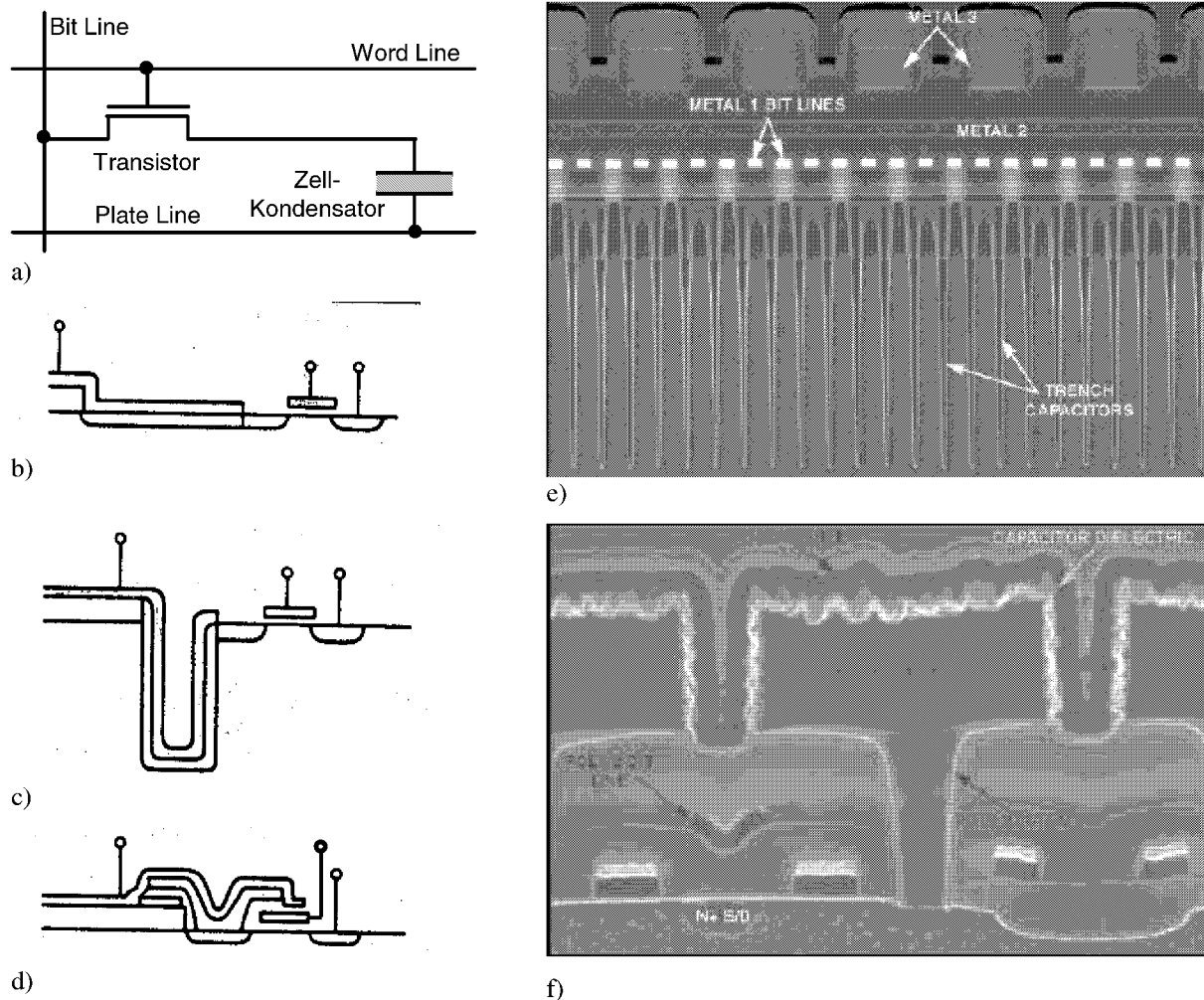


Abbildung 1.1: a) Prinzipieller Aufbau einer 1T-1C-Speicherzelle. b) Schematischer Querschnitt durch eine planare Speicherzelle. c) Schematischer Querschnitt durch eine Trench-Zelle. d) Schematischer Querschnitt durch eine Stacked-Zelle. e) SEM-Bild des Toshiba/Infineon 64 MBit Chip [10]. f) SEM-Bild des Mitsubishi 64 MBit Chip [11]

Der Einsatz von elektrokeramischen Materialien mit hoher Dielektrizitätszahl ($\epsilon_r \geq 100$) als Ersatz für die herkömmlichen $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ - oder Ta_2O_5 -Dielektrika ($\epsilon_r \approx 7$, bzw. $\epsilon_r \approx 20$), die seit der Einführung des DRAMs 1972 durch Intel [12], [13] verwendet wurden, machen eine weitere Steigerung der Integrationsdichte möglich. Aus diesem Grund stellen die Hoch-Epsilon-Dielektrika und deren Integration in die Siliziumtechnologie einen weiteren Forschungsschwerpunkt dar. Für die Anwendung als Dielektrikum in DRAMs werden Strontiumtitanat- und Barium-Strontiumtitanat-Dünnschichten als vielversprechende Materialsysteme untersucht.

Weiterhin sind elektrokeramische Dünnschichten als alternatives Gate-Dielektrikum für Feldeffekttransistoren (FET, field effect transistor) und FeFETs (ferroelectric field effect

transistor) von Bedeutung. Filter- und Entkoppelungskondensatoren in Mikroprozessoren und monolithisch integrierten Mikrowellenschaltkreisen (MMIC, monolithic microwave integrated circuit) stellen einen weiteren Anwendungsbereich dar [14]. Dabei lassen sich unter Ausnutzung der Feldabhängigkeit der Dielektrizitätszahl ϵ_r Filter und Resonatoren spannungsgesteuert abstimmen [15].

Neben der hohen Dielektrizitätszahl paraelektrischer Keramiken oder der remanenten Polarisation ferroelektrischer Schichten spielt auch das elektrische Verhalten unter Gleichstrombelastung oder Pulsbetrieb eine Rolle für die Auswahl des Materials. Verlustmechanismen wie Leckstrom und Relaxation, aber auch Degradationsmechanismen elektrokeramischer Schichten sind wichtige Kriterien für den Einsatz, aber bisher nur teilweise verstanden [16].

Bei der Integration dieser Materialien in die Siliziumtechnologie sind jedoch auch die benötigten Prozessparameter von Bedeutung. Zu nennen wären hier z.B. die erhöhten Abscheidetemperaturen keramischer Materialien im Vergleich zu den standardisierten Prozesstemperaturen in der Siliziumtechnologie. Auch ist die Verwendung von Elektrodenmaterialien wie z.B. Polysilizium aufgrund von Diffusionsprozessen und mangelnder Sauerstoffstabilität eingeschränkt [17]. Alternative Elektrodenmaterialien wie Platin, Palladium und Iridium oder leitende Oxide wie IrO_2 , RuO_2 , $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ werfen jedoch weitere Probleme bei der Abscheidung und Strukturierung der Elektroden auf [18].

1.2. Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, durch die Untersuchung von Leckströmen und Dielektrizitätskonstanten in elektrokeramischen Dünnschichtkondensatoren mit verschiedenen Elektroden ein besseres physikalisches Verständnis der dem Ladungstransport in diesen Materialien zugrundeliegenden Leitungsmechanismen zu erlangen.

Zur Durchführung der elektrischen Messungen war eine Messapparatur aufzubauen, die es ermöglicht, Leckströme bis hinunter zu 0,1 pA in Abhängigkeit von der Temperatur und Spannung zu messen (Kapitel 6.2.2). Die Anlage ist so konzipiert, dass eine zukünftige Erweiterung z.B. zur parallelen Messung für statistische Zwecke möglich ist.

Der Hauptteil der Arbeit befasst sich mit der Untersuchung der elektrischen Eigenschaften von Dünnschichten aus den Materialsystemen STO und BST, die mit Hilfe des CSD- und MOCVD-Verfahren hergestellt wurden (Kapitel 3). Neben der Messung der Dielektrizitätszahl mittels C(U)-Messungen (Kapitel 6.1) wurde die Temperatur-, Feld- und Dickenabhängigkeit sowie der Einfluss der Kontaktmetalle auf den Leckstrom untersucht (Kapitel 6.3). Die anhand der elektrischen Charakterisierung gewonnenen Daten wurden aus der Sicht der herkömmlichen Modelle zum Ladungstransport diskutiert und die Diskrepanzen zu den Messergebnissen aufgezeigt (Kapitel 7.1). Basierend auf dieser Diskussion wurde ein neues Modell entwickelt, welches unter der Annahme von Randschichten („dead layer“) und internen Feldern die verschiedenen Abhängigkeiten des Leckstroms in dielektrischen Dünnschichten beschreibt (Kapitel 7.3). Der Einfluss der Modellparameter auf den Leckstrom

wurde mit Hilfe einer Simulation (Finite-Differenzen-Methode) untersucht und mit den Messungen verglichen (Kapitel 7.3).

2. Materialsysteme

Die grundlegenden Voraussetzungen für die Anwendung dielektrischer Materialien als Dielektrikum in Speicherkondensatoren sind eine hohe Dielektrizitätszahl und geringe Verluste. Die in dieser Arbeit untersuchten Materialien Strontium-Titanat (STO) und Barium-Strontium-Titanat (BST) gelten als vielversprechende Materialien für den Einsatz in DRAMs. Da STO weder ferroelektrisch ist noch piezoelektrische oder pyroelektrische Effekte zeigt, ist es auch als Modellsystem für die werkstoffwissenschaftlichen Untersuchungen von großer Bedeutung. In den folgenden Kapiteln werden die Materialeigenschaften dieser Systeme beschrieben.

2.1. Elektrokeramische Schicht

2.1.1. Kristallstruktur

Das ternäre System STO (SrTiO_3) wie auch das quaternäre Mischsystem BST ($(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$) weisen eine Perowskitstruktur der Klasse $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3^{2-}$ auf. Die kubische Elementarzelle dieser Struktur ist in Abbildung 2.1 dargestellt. In dieser Struktur wird der zwölffach koordinierte A-Platz von zweifach positiv geladenen Strontium- bzw. Barium-Kationen besetzt. Das kleinere Titan-Kation besetzt den sechsfach koordinierten B-Platz in der Mitte des Sauerstoff-Oktaeders. Die Bindung dieser Metalloxide hat ionischen Charakter.

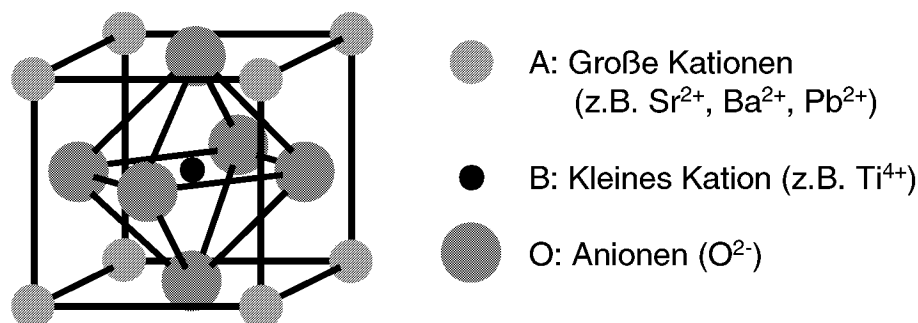


Abbildung 2.1: Darstellung einer kubischen Perowskitstruktur in der paraelektrischen Phase.

Der Name Perowskitstruktur wird jedoch auch für verwandte verzerrte Strukturen verwendet. Die Verzerrung der Struktur kann mit Hilfe des Toleranzfaktors t , der sich nach Gleichung 2.1 aus den Radien der einzelnen Ionen (R_A , R_B , R_O) berechnet, abgeschätzt werden [19].

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (2.1)$$

Für Werte von $0,89 < t \leq 1$ beobachtet man eine kubische, für Werte von $0,7 < t \leq 0,89$ eine verzerrte Struktur. Ist $t > 1$, liegt in der Regel eine hexagonale Stapelvariante vor. Da die Angaben zu den Ionenradien in der Literatur stark variieren und die Perowskite keine reinen Ionenverbindungen sind, liefert der Toleranzfaktor jedoch nur einen groben Richtwert. Für Bulk-Keramiken sind die verschiedenen Phasen bei Raumtemperatur (RT) in Abbildung 2.2 dargestellt.

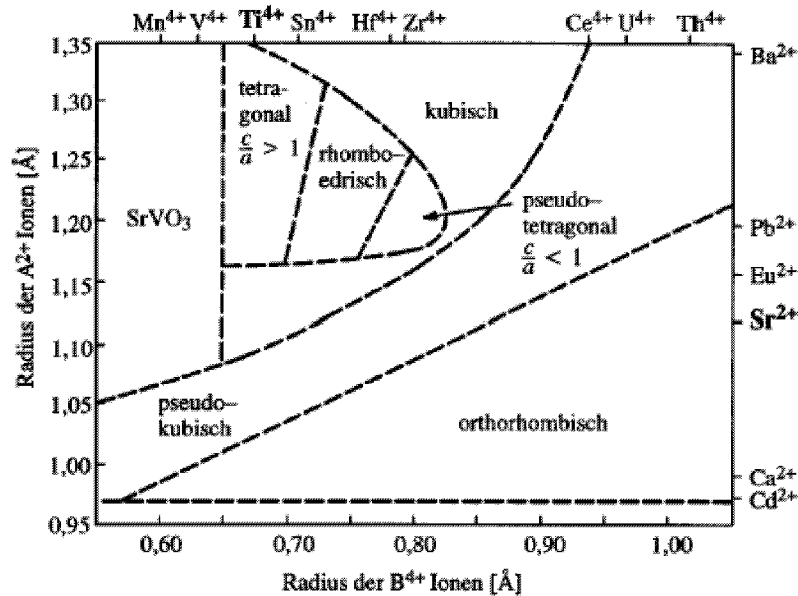


Abbildung 2.2: Phasen der Perowskitstruktur in Abhängigkeit der Ionenradien für die Klasse $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$ bei Raumtemperatur [20].

Die Ionenradien für die großen Kationen Ba^{2+} und Sr^{2+} betragen 1,34 Å und 1,12 Å, der für das kleine Kation Ti^{4+} 0,68 Å und der Radius des Anion O^{2-} ist 1,26 Å (für das sechsfach koordinierte O^{2-}) [20]-[22]. Wie aus Abbildung 2.2 zu sehen ist, hat STO bei Raumtemperatur eine kubische Elementarzelle, wohingegen BTO (Bariumtitanat) eine tetragonal verzerrte Elementarzelle aufweist. Daraus folgt, dass BTO im Gegensatz zu STO bei Raumtemperatur ferroelektrisches Verhalten zeigt.

Die Phase, in der ein Material vorliegt, ist auch von der Temperatur abhängig. Für BTO wechselt die Phase mit zunehmender Temperatur von rhomboedrisch über orthorhombisch und tetragonal zu kubisch. Abbildung 2.3 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Phasenübergänge für BTO (Bulk). Mit dem Phasenübergang von kubisch zu tetragonal ist ein Übergang von paraelektrischem zu ferroelektrischem BTO verbunden.

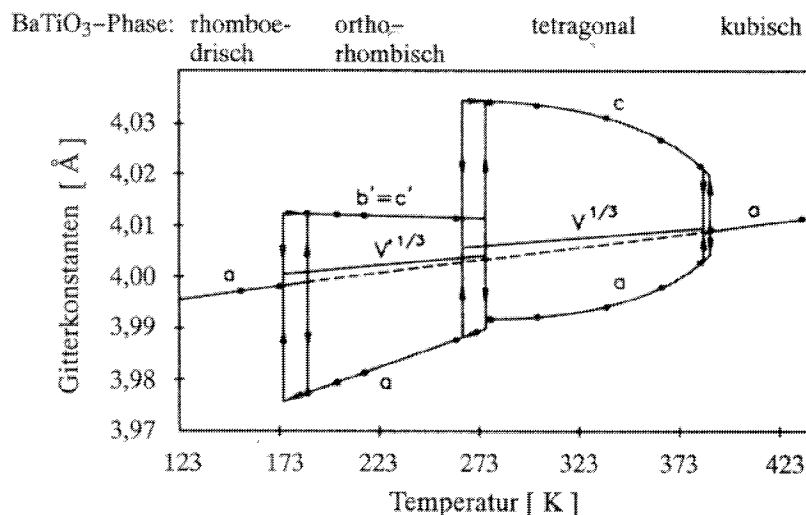


Abbildung 2.3: Phase, Gitterkonstanten und Zellenvolumen von BTO in Abhängigkeit der Temperatur [23].

2.1.2. Dielektrische Eigenschaften

Das Mischkristallsystem BST verhält sich ähnlich wie BTO. Unterhalb der Phasenübergangstemperatur T_0 (für den Phasenübergang von kubisch zu tetragonal) weist es

ferroelektrisches Verhalten auf [24]. Oberhalb dieser Temperatur ist es paraelektrisch und die Suszeptibilität χ folgt dem empirischen Curie-Weiss-Gesetz in Gleichung 2.2.

$$\chi = \frac{C}{(T - T_C)} \quad \text{mit} \quad \chi = \epsilon_r - 1 \quad \text{für} \quad T > T_0 > T_C \quad (2.2)$$

Hierbei bezeichnet C die Curie-Konstante, T_C die Curie-Temperatur und ϵ_r die relative Dielektrizitätszahl. In der Nähe der Phasenübergangstemperatur T_0 nimmt die Dielektrizitätszahl ihren maximalen Wert an. Abbildung 2.4 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätszahl für BST in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

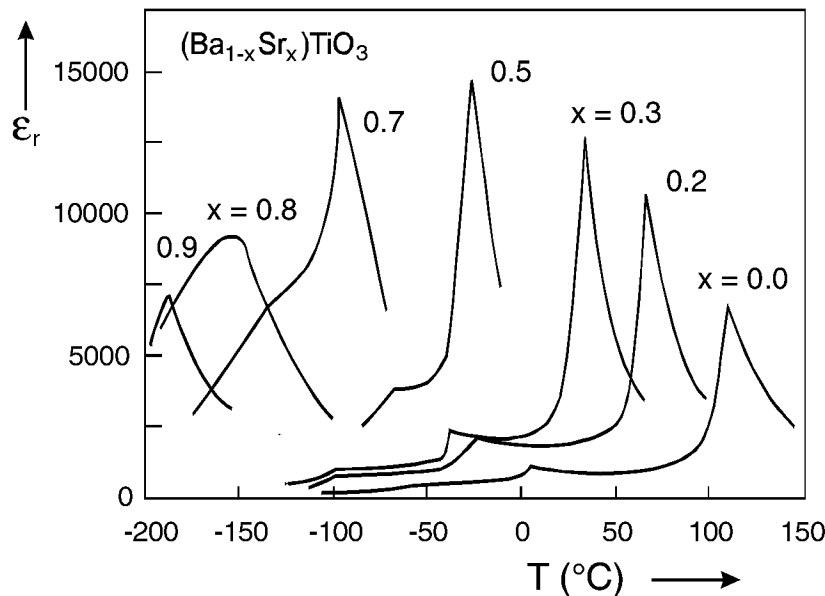


Abbildung 2.4: Dielektrizitätszahl ϵ_r einer BST Keramik in Abhängigkeit der Temperatur und der Zusammensetzung. Oberhalb der Phasenübergangstemperatur T_0 ist der Werkstoff paraelektrisch, unterhalb von T_0 ferroelektrisch [25].

Für STO beträgt die Curie-Temperatur $T_C = 28$ K und die Curie-Konstante $C = 7,83 \cdot 10^4$ K. BTO hat eine Curie-Temperatur von 388 K und eine Curie-Konstante von $1,5 \cdot 10^5$ K [24], [26]. Durch Substitution von Barium durch Strontium kann die Curie-Temperatur zwischen diesen Werten eingestellt werden. Für DRAM-Anwendungen und integrierte Kondensatoren ist eine hohe Dielektrizitätszahl in der Nähe der RT von Interesse. Stellt man das Verhältnis von Barium zu Strontium auf 7:3 ein, liegt die Curie-Temperatur bei $T_C = 297$ K. Die Phasenübergangstemperatur T_0 liegt dann bei 310 K und die maximale Dielektrizitätszahl erreicht einen Wert von ~ 5000 [27].

Der Bandabstand kann aus Leitfähigkeitsmessungen [28] oder aus optischen Messungen [29] bestimmt werden. Aus diesen Messungen ergibt sich für STO ein Bandabstand $W_g(0K) = 3,17 \dots 3,3$ eV. Für BTO liegt der Wert bei 3,15 eV [30]. Die Elektronenaffinität beträgt $e_0\chi = 4,1$ eV für STO [31] und $e_0\chi = 2,5$ eV für BTO [32].

2.1.3. Dünne Schichten

Die in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Materialeigenschaften beziehen sich auf Einkristalle oder polykristalline Bulk-Keramiken. In vielen Punkten weicht jedoch das Verhalten von dünnen Schichten mit Dicken $d < 1 \mu\text{m}$ von diesen Eigenschaften ab. Bei Dünnschichten gewinnen die Eigenschaften der Oberfläche und des Substrats zunehmend an Bedeutung.

Im Gegensatz zu BST Bulk-Keramiken mit einer Dielektrizitätszahl ϵ_r zwischen 2000...5200 [27] liegt diese für Dünnschichten zwischen 250...1000 [33]. Für STO Dünnschichten liegt die Dielektrizitätszahl ϵ_r zwischen 150...300 [34]. Neben dem Herstellungsprozess, den Prozessparametern und dem Substrat, die einen großen Einfluss auf die Dielektrizitätszahl haben [35]-[38], wird auch eine Dickenabhängigkeit der Dielektrizitätszahl beobachtet [39], [40]. Ursachen für die kleineren effektiven Dielektrizitätszahlen könnten beispielsweise mechanische Spannungen durch das Substrat oder eine Grenzflächenschicht an den Elektroden sein. Weitere Ursachen für Schichtdickeneffekte werden in [41] diskutiert.

Unterhalb der Phasenübergangstemperatur T_0 von BST ist diese Keramik normalerweise ferroelektrisch. Diese Eigenschaft geht bei Dünnschichten mit Körnern unter einer kritischen Größe verloren. In diesem Fall wird die Schicht auch als superparaelektrisch bezeichnet. Im Gegensatz zu paraelektrischen Phasen ist die Permittivität von der Korngröße abhängig. Die Abhängigkeit der Permittivität von der Korngröße in BTO wird in [42] näher untersucht.

Die starke Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätszahl ist bei Dünnschichten nicht mehr zu beobachten [39]. Die Curie-Konstante ist etwas kleiner als die der Bulk-Keramik und die Curie-Temperatur ist zu niedrigeren Temperaturen verschoben [33]. Das Maximum der Dielektrizitätszahl im Bereich der Phasenumwandlungstemperatur ist nicht mehr so stark ausgeprägt und verschmiert. Abbildung 2.5 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätszahl einer STO- und einer BTO-Dünnschicht (Abbildung 2.4 zeigt im Vergleich dazu die Temperaturabhängigkeit einer Bulk-Probe).

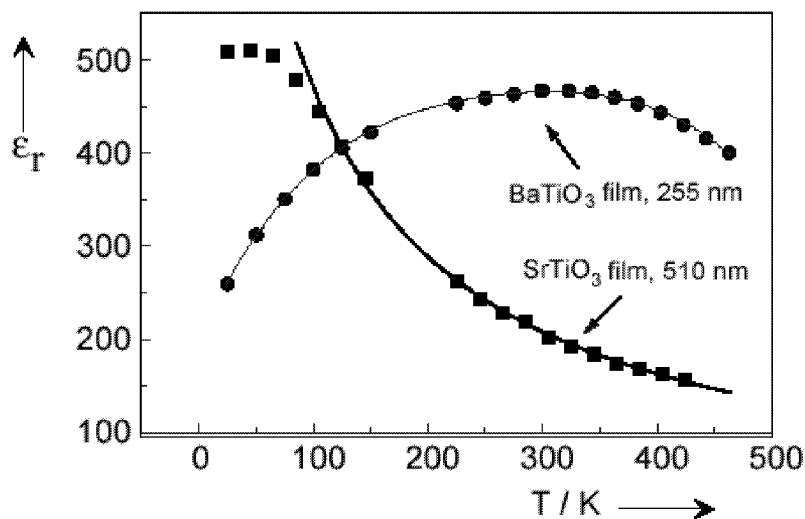


Abbildung 2.5: Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätszahl einer STO- und einer BTO-Dünnschicht [41].

Neben der Temperaturabhängigkeit wird in STO wie auch in BST eine Feldabhängigkeit der Permittivität beobachtet [41], [43], [44]. Die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätszahl beider Materialien weist bis in den GHz-Bereich nur eine geringe Dispersion auf. Bei optischen Messungen an STO-Dünnschichten bis 300 GHz wird kein signifikanter Abfall der Permittivität beobachtet [41]. Diese Beobachtung lässt sich auf BST-Dünnschichten übertragen, da aufgrund nicht nachweisbarer ferroelektrischer Eigenschaften eine Domänenwandrelaxation im oberen GHz-Bereich nicht zu erwarten ist [45].

2.1.4. Mikrostruktur

Die Mikrostruktur der keramischen Dünnschichten weist ein weites Spektrum auf. Sie wird durch das Substrat, dessen Oberfläche und Vorbehandlung das Abscheideverfahren und die Depositionsparameter beeinflusst [46]. In der Literatur wird von epitaktischen bis zu feinkörnigen, polykristallinen Filmen berichtet [33], [36]. Auch eine säulenförmige Mikrostruktur senkrecht zur Substratoberfläche ist möglich, z.T. mit einer starken Textur. Die Korngröße bei polykristallinen Schichten variiert im Bereich von 2 bis 200 nm [37]. Neben den willkürlich angeordneten Korngrenzen können sich in diesen Schichten auch Poren und unerwünschte Zweitphasen bilden.

2.1.5. Defektchemie

Punktdefekte wie Leerstellen und Verunreinigungen sind neben mehrdimensionalen Gitterdefekten wie z.B. Versetzungen die häufigsten Defekte in STO- und BST-Schichten. Die Defektchemie, bei der der Festkörper durch eine Überlagerung der chemisch perfekten Struktur und kleinen Konzentrationen von isolierten Punktdefekten dargestellt wird, ermöglicht eine gute Beschreibung der elektrischen Eigenschaften von Bulk-Keramiken bei hohen Temperaturen. Da es für Dünnschichten selbst bei hohen Temperaturen zu Abweichungen von der Beschreibung durch die Defektchemie kommt und auch Elektrodeneffekte beobachtet werden, ist es fraglich, ob die Defektchemie ohne weiteres auf keramische Dünnschichten übertragbar ist [47], [48]. Die kurze Ausführung zur Defektchemie der Titanate bezieht sich daher auf Bulk-Keramiken. Sie ist detailliert in [47], [49]-[55] dargestellt. Die Punktdefekte werden im folgenden Text mit Hilfe der Kröger-Vink-Nomenklatur beschrieben [49], [56]. In dieser Notation bezeichnen die Symbole V_M^x , V_M^I und V_M^{II} jeweils eine neutrale, einfach negativ bzw. zweifach negativ geladene Kationenleerstelle auf dem Metallplatz. Dementsprechend beschreiben V_O^x , $V_O^\bullet$ und $V_O^{\bullet\bullet}$ eine neutrale, einfach positiv und zweifach positiv geladene Anionenleerstelle auf dem Sauerstoffplatz. Die oberen Indizes bezeichnen somit die Relativladungen der Defekte bezüglich des Gitterplatzes und die unteren den Gitterplatz. Mit dem unteren Index „i“ wird ein Zwischengitterplatz gekennzeichnet.

Betrachtet man die Defektchemie für STO oder BST, so kann man drei Temperaturbereiche unterscheiden. Für Temperaturen oberhalb von 1400 K stellt sich eine Schottky-Fehlordnung im stöchiometrischen Verhältnis aller drei möglichen Leerstellen ein (Gleichung 2.3). Der defektfreie Kristall wird in dieser Gleichung mit „nil“ bezeichnet. Im Gleichgewicht können die Konzentrationen der Defekte über das Massenwirkungsgesetz (Gleichung 2.4) berechnet werden. Sie liegen im allgemeinen unterhalb von 0,01 at%.



$$[V_{\text{Ba,Sr}}^{II}][V_{\text{Ti}}^{III}][V_O^{\bullet\bullet}]^3 = K_S(T) = K_S' e^{\frac{\Delta S_S}{k}} e^{\frac{\Delta H_S}{kT}} \quad (2.4)$$

K_S ist die Massenwirkungskonstante des Schottky-Gleichgewichtes, ΔS_S die Standardentropie, ΔH_S die Standardenthalpie, k die Boltzmannkonstante und T die Temperatur. Mit eckigen Klammern sind die Konzentrationen der einzelnen Leerstellen gekennzeichnet.

Aufgrund der geringen Konzentration intrinsischer Defekte spielen Fremddefekte (Verunreinigungen oder gezielt eingebrachte Dotierungen) in der Defektchemie der Titanate eine dominierende Rolle. Handelt es sich bei den Fremddefekten um isovalente Substitutionsdefekte, d.h. Ionen, die sich in der Ladung von den zu ersetzenden Ionen nicht unterscheiden, ist die Auswirkung auf das Defektgleichgewicht in erster Näherung vernachlässigbar. Wird hingegen ein heterovalenter Fremddefekt (in diesem Fall unterscheidet sich die Ladung der Ionen) eingebaut, bildet sich zur Wahrung der Ladungsneutralität auch ein entgegengesetzt geladener Defekt. Trägt das Kation eine größere Ladung als das Ion, das es ersetzt, handelt es sich um einen sogenannten Donator. Donatorartige Verunreinigungen in STO oder BST sind z.B. $\text{La}_{\text{Ba,Sr}}^{\bullet}$ und $\text{Nb}_{\text{Ti}}^{\bullet}$, die durch Elektronen oder Kationenleerstellen kompensiert werden. Bei Akzeptoren handelt es sich dagegen um Kationen, deren Ladung kleiner als die des ersetzten Ions ist. Beispiele sind $\text{Na}_{\text{Sr}}^{\text{I}}$, $\text{Al}_{\text{Ti}}^{\text{I}}$, $\text{Ni}_{\text{Ti}}^{\text{II}}$ und $\text{Mg}_{\text{Ti}}^{\text{II}}$. Akzeptoren werden durch positiv geladene Defekte wie Sauerstoffleerstellen oder Löcher kompensiert. Da in der Natur Ionen mit kleiner Oxidationszahl häufiger zu finden sind als solche mit großer, enthält undotiertes STO oder BST normalerweise einen Überschuss an akzeptorartigen Verunreinigungen [50], [51].

Liegt die Temperatur zwischen 700 und 1400K, wird die Defektchemie nur noch vom Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} der Umgebung bestimmt. Da die negativen Kationenleerstellen in diesem Temperaturbereich eine sehr kleine Beweglichkeit aufweisen, kann ihre Konzentration als eingefroren betrachtet werden. Sie wirken als Eigenakzeptoren. Vernachlässigt man die Fremdakzeptoren, kann in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks die Konzentration der Sauerstoffleerstellen eingestellt werden. Im Vergleich zur Gleichgewichtskonzentration entsteht ein Mangel oder Überschuss an Sauerstoff, der entsprechend durch Elektronen bzw. Löcher kompensiert wird.

Ist die Temperatur kleiner als 700 K, bleibt nur noch das elektronische Gleichgewicht und das Ionisierungsgleichgewicht erhalten, da sich die Kinetik des Sauerstoffdurchtritts durch die Titanatoberfläche stark verlangsamt. Die Konzentration der Sauerstoffleerstellen wird über den Sauerstoffpartialdruck der Umgebung während des Abkühlens im mittleren Temperaturbereich eingestellt. Herrscht während des Abkühlens eine reduzierende Atmosphäre, entsteht eine hohe Sauerstoffleerstellenkonzentration. Die Sauerstoffleerstellen bilden flache Donatoren ($W_D \leq 0,1$ eV) und die Keramik ist halbleitend [57]. Wird dagegen in oxidierender Atmosphäre abgekühlt, entsteht ein Mangel an Sauerstoffleerstellen bezüglich der Sauerstoffleerstellenkonzentration im Gleichgewicht, der durch positiv geladene Löcher kompensiert wird. In akzeptordotierten Erdalkalititanaten werden die Löcher bei niedrigen Temperaturen zum größten Teil durch tiefe Akzeptoren (die Ionisierungsenergie W_A liegt zwischen 0,5 und 2,5 eV [58]) eingefangen und es entsteht eine Keramik mit Isolatoreigenschaften [59].

2.2. Elektroden

Werden keramische Dünnschichten in DRAMs als Dielektrikum eingesetzt, müssen diese kontaktiert werden. Die derzeit in der Siliziumtechnologie verwendeten Elektrodenmaterialien wie z.B. Polysilizium können nicht verwendet werden, da sie aufgrund von Diffusionsprozessen und mangelnder Sauerstoffstabilität ungeeignet sind. Die Verwendung

von anderen Metallen oder leitenden Oxiden wirft jedoch neue Probleme bei der Integration in die Siliziumtechnologie auf.

Neben den prozessbedingten Eigenschaften, die ein Elektrodenmaterial aufweisen muss, hat das Elektrodenmaterial eines Dünnschichtkondensators auch Einfluss auf die keramische Schicht und deren Eigenschaften. Die elektrischen Eigenschaften wie z.B. der Leckstrom werden nicht mehr alleine durch die keramische Schicht, sondern auch durch die Grenzfläche zur Elektrode bestimmt [34]. Weiterhin hat die Bottom-Elektrode, d.h. die Elektrode auf der die Schicht aufwächst, Einfluss auf die Mikrostruktur der Schicht (Art des Wachstums, kristallographische Orientierung). Dies wiederum hat Auswirkungen auf die elektrischen Eigenschaften wie z.B. die Permittivität, die im Fall von BTO korngrößenabhängig ist [42].

3. Probenherstellung

3.1. Herstellungsmethoden für Dünnschichten

Wie schon im vorherigen Kapitel erwähnt, haben die Herstellungsmethode und die verschiedenen Prozessparameter bei der Abscheidung einen großen Einfluss auf die strukturellen und elektrischen Eigenschaften der elektrokeramischen Dünnschicht. Für die Auswahl des Herstellungsverfahrens spielen Kriterien wie z.B. Komplexität der Anlage, der Durchsatz und die Integration in bestehende Prozesse eine Rolle.

Die Herstellungsverfahren lassen sich in zwei Gruppen unterteilen. Die physikalischen Verfahren, zu denen das Verdampfen [60], [61], die Kathodenzerstäubung [62]-[65] und die Laserablation [66]-[70] gehören, und die chemischen Verfahren, die sich in nasschemische Prozesse [71]-[74] und Verfahren zur Abscheidung aus der Gasphase aufteilen [75]-[77]. In Tabelle 3.1 wird eine Übersicht über die einzelnen Verfahren gegeben.

Tabelle 3.1: Übersicht über die verschiedenen Abscheideverfahren [78].

	Gasphasen-Prozesse	Flüssigphasen-Prozesse
physikalische Verfahren	Physikalische Gasphasenabscheidung PVD (physical vapor deposition)	Flüssigphasenabscheidung LPD (liquid phase deposition)
	• Molekularstrahl-Epitaxie MBE (molecular beam epitaxy) • Elektronenstrahlverdampfung • Kathodenzerstäubung / Sputtern • Ionenstrahl-Sputtern • Laserablation PLD (pulsed laser deposition)	• Flüssigphasen-Epitaxie • Schmelzen
chemische Verfahren	Chemische Gasphasenabscheidung CVD (chemical vapor deposition)	Abscheidung aus chemischer Lösung CSD (chemical solution deposition)
	• MOCVD Metall-organische CVD • PE-MOCVD Plasma-unterstützte MOCVD • MOMBE Metall-organische Molekularstrahl-Epitaxie	• Sol / Gel • Modifiziertes Sol / Gel • Zersetzung Metall-organischer Komponenten MOD (metalorganic decomposition) • Elektrochemisches Aufwachsen • Hydrothermale Abscheidung

In den nächsten Abschnitten werden die wichtigsten dieser Verfahren näher beschrieben. Die Proben, die während der Arbeit charakterisiert wurden, sind mittels CSD und MOCVD hergestellt worden. Eine genauere Beschreibung der Proben erfolgt in Kapitel 3.2.

3.1.1. Physikalische Herstellungsmethoden

Bei den physikalischen Gasphasen-Prozessen handelt es sich um Verfahren, bei denen das Ausgangsmaterial (ein keramisches Target oder reines Metall) über die Gasphase auf dem Substrat abgeschieden wird. Um das Material in die Gasphase zu überführen, wird es mittels Laser- oder Elektronenstrahl verdampft oder durch Ionenbeschuss abgetragen. Die Prozessparameter wie z.B. die Temperatur des Substrats, die Partialdrücke, die Energie und der Teilchenfluss, der auf das Substrat auftrifft, haben einen entscheidenden Einfluss auf das Schichtwachstum. Zur Herstellung von reproduzierbaren und stöchiometrischen Schichten ist vor allem bei Mehrkomponenten-Systemen eine genaue Kontrolle dieser Parameter nötig. Die unterschiedlichen Verdampfungs- und Sputterraten der einzelnen Elemente erschweren dies zusätzlich. Die Laserablation erlaubt hingegen eine nahezu stöchiometrische Abscheidung auch mehrkomponentiger Materialien auf dem Substrat [60]. Mit der Molekularstrahlepitaxie lassen sich epitaktische Schichten und Heterostrukturen abscheiden [79]. Da die Abscheiderate nur sehr klein ist (kleiner 1 nm/min), wird sie vorwiegend für sehr dünne Schichten eingesetzt.

Im Gegensatz zu den Gasphasen-Prozessen wird bei den Flüssigphasen-Prozessen die Schicht nicht aus der Gasphase abgeschieden, sondern das Substrat wird in das als Schmelze vorliegende Ausgangsmaterial eingetaucht. Mit Hilfe dieses Verfahrens ist es gelungen, auf NdGaO_3 - und PrGaO_3 -Substraten hochwertige Filme des Hochtemperatur-Supraleiters $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ aufzuwachsen [60]. Das Verfahren eignet sich jedoch nicht zur Schichtabscheidung auf Silizium-Strukturen.

3.1.1.1. Verdampfen

Zur Herstellung mehrkomponentiger Oxid-Dünnschichten werden die einzelnen Elemente in einer Hochvakuumkammer gezielt verdampft. Dies wird mittels Widerstandsheizung, Hochfrequenzeinkopplung oder Elektronenstrahl erreicht. Das Elektronenstrahlverdampfen hat gegenüber den anderen beiden Verfahren den Vorteil der höheren Reinheit, da das Material nicht vollständig verflüssigt wird, sondern seinen eigenen Tiegel bildet. Verunreinigungen durch Abdampfen des Tiegelmaterials (Wolfram oder Graphit) werden dadurch vermieden.

Um Verunreinigungen der aufwachsenden Schicht durch Reaktionen des verdampften Materials mit dem Restgas zu verhindern, muss der Restgas-Hintergrunddruck so gering wie möglich gehalten werden ($< 10^{-6}$ mbar). Dem entgegen steht die Bedingung, dass die Stabilität der oxidischen Phase nur gewährleistet ist, wenn während des Prozesses in der Nähe des Substrats ein genügend hoher Sauerstoffpartialdruck herrscht. Dieses Problem kann auf verschiedene Arten gelöst werden. Eine Möglichkeit besteht darin, anstelle von molekularem Sauerstoff aktivierten bzw. atomaren Sauerstoff über das Substrat zu leiten. Dazu kann man z.B. Ozon in die Nähe des Substrats bringen, welches dann auf der heißen Oberfläche zersetzt wird und als atomarer Sauerstoff für den Wachstumsprozess der Dünnschicht zur Verfügung steht [80]. Durch ein Sauerstoffmikrowellenplasma in der Nähe des Substrats kann ein ähnlicher Effekt erzielt werden. Ein weiteres Verfahren wurde an der TU München entwickelt [81]. Bei diesem Verfahren ist das Substrat auf einem sich drehenden und beheizten Substrathalter befestigt. Durch die Drehbewegung wird die aufwachsende Schicht periodisch

in eine beheizte Kammer mit erhöhtem Sauerstoffpartialdruck (10^{-2} mbar) gebracht. Mit dieser Methode konnten homogene Dünnschichten auf Substraten mit bis zu 4'' Durchmesser abgeschieden werden.

Zur Kontrolle und Regelung der Aufdampfrate werden Schichtdickenmonitore wie z.B. Schwingquarze oder Massenspektrometer eingesetzt. Mit Hilfe von Shuttern (Abdeckblenden) lassen sich einzelne Komponenten, im Extremfall von nur einer Atomlage, nacheinander aufdampfen [61].

Abbildung 3.1 zeigt den Querschnitt durch eine Vakuumkammer einer Aufdampfanlage mit Substrathalter, Schichtdickenmonitor, Shutter und Target.

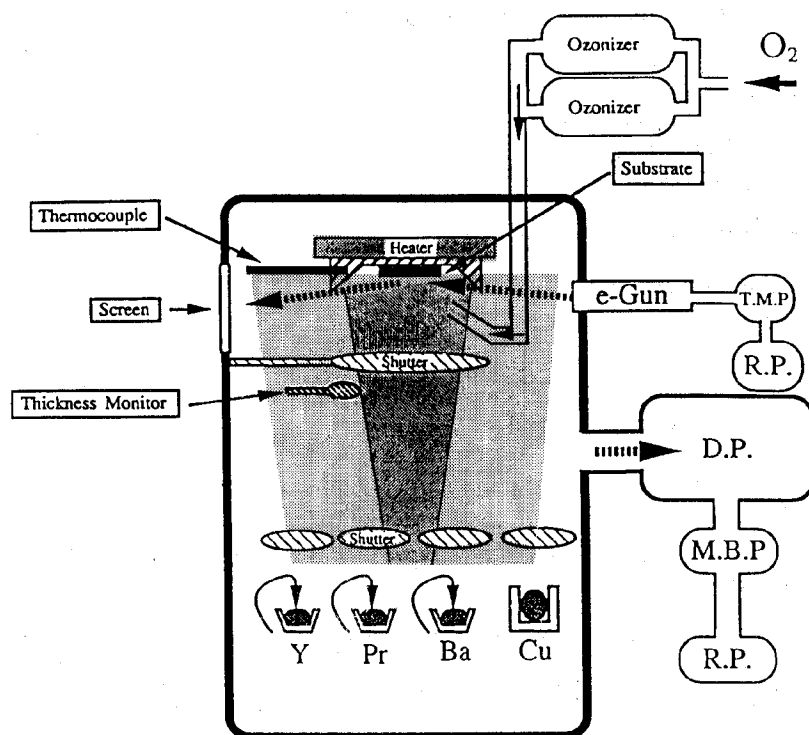


Abbildung 3.1: Querschnitt durch eine Aufdampfanlage [80].

Die Schwierigkeiten beim Aufdampfen von mehrkomponentigen Oxiden (reproduzierbare Kontrolle der Verdampfungsrate sowie ein stabiler Verdampfungsprozess der metallischen Einzelkomponenten in der Gegenwart von Sauerstoff) werden durch die Vorteile (eine hohe Abscheiderate und die Möglichkeit, großflächige homogene Schichten abzuscheiden) aufgewogen [60]. Ein weiterer Vorteil gegenüber anderen Verfahren, wie z.B. Sputtern, ist die geringe mittlere kinetische Energie $\frac{3}{2} k T$ (dies entspricht $\approx 0,2$ eV bei einer Verdampfungstemperatur von 1500 K) der verdampften Atome, so dass die Schädigung der darunter liegenden Schicht stark reduziert wird.

Ein Teil der zur elektrischen Charakterisierung der Proben benötigten Platin-, Aluminium- und Gold-Elektroden wurden in einer Elektronenstrahlverdampfungsanlage hergestellt. Die hergestellten Proben werden in Kapitel 3.2 beschrieben.

3.1.1.2. Kathodenzerstäubung

Das Kathodenzerstäuben (Sputtern) ist ein Herstellungsverfahren mit geringem apparativem Aufwand und daher eine weit verbreitete Depositionsmethode zur Herstellung oxidischer Dünnschichten [64], [65].

Das DC-Sputtern (direct current) ist die einfachste Art der Kathodenzerstäubung. Zwischen Target und Substrat, die sich in einer Vakuumkammer befinden, wird eine Gleichspannung von einigen hundert Volt angelegt. Im elektrischen Feld zwischen Target (Kathode) und Substrat (Anode) wird ein Prozessgas wie z.B. Argon ionisiert und es bildet sich ein Plasma. Während die beschleunigten Elektronen durch Stossionisation lawinenartig immer neue Prozessgasionen erzeugen und so die selbständige Entladung aufrecht halten [82], werden die Gasionen in Richtung der Kathode beschleunigt. Dort schlagen sie beim Aufprall neutrale Atome aus dem Target, die sich mit einer kinetischen Energie von 2 bis 50 eV Richtung Substrat bewegen und dort kondensieren.

Bei Metallen oder Materialien mit metallischer Leitfähigkeit wie z.B. Hochtemperatursupraleiter lässt sich das DC-Sputter-Verfahren problemlos anwenden. Anders verhält es sich jedoch bei nichtleitenden Materialien wie z.B. STO oder BTO. In diesem Fall wird anstelle des Gleichfeldes ein RF-Wechselfeld (radio frequency) mit einer Frequenz von 13,5 MHz über das Target eingekoppelt. Dies liefert die Energie, die zur Aufrechterhaltung der Plasmaentladung nötig ist. Um zu vermeiden, dass sowohl auf dem Target wie auf dem Substrat gleich viel Material abgetragen wird (dies wäre bei einer symmetrischen Anordnung von Substrat und Target der Fall), muss die Targetfläche gegenüber dem Substrat bzw. der ebenfalls auf Masse liegenden Sputterkammernoberfläche möglichst klein sein. Abbildung 3.2 zeigt schematisch die Anordnung beim RF-Sputtern [82].

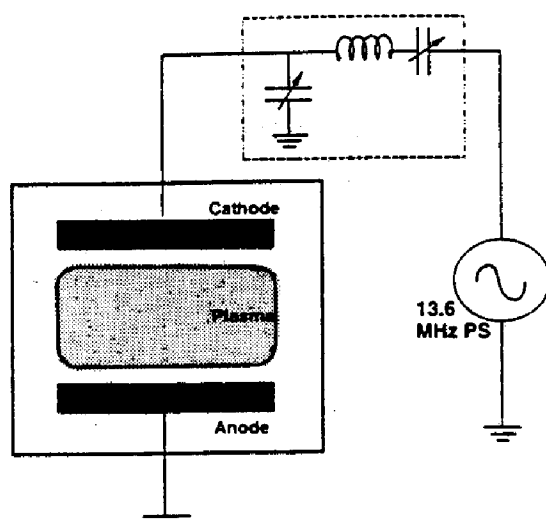


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau eines RF-Plasma-Sputtersystems [82].

Ein weiteres Problem beim Sputtern von oxidischen Mehrkomponentenverbindungen ist das Prozessgas. Hier kann kein reines Edelgas wie Argon benutzt werden, da zur thermodynamischen Stabilität des aufwachsenden Films, wie beim Verdampfen, Sauerstoff als reaktive Komponente benötigt wird. Sauerstoffmoleküle haben jedoch im Plasma die Tendenz, sich nicht nur positiv zu ionisieren, sondern auch negative Ionen (O^{2-} , O^-) zu bilden. Diese Ionen werden zum Substrat hin beschleunigt und sputtern dort den aufwachsenden Film

wieder ab. Die Folgen sind Inhomogenitäten und Nichtstöchiometrien in der aufwachsenden Dünnschicht, im Extremfall sogar Ätzungen des Substrats. Eine Möglichkeit, diesen Rücksputtereffekt zu reduzieren, bietet das sogenannte Hochdrucksputtern, bei dem der Sputterdruck von den typischerweise verwendeten 10^{-2} mbar auf ca. 1 mbar erhöht wird. Bei diesem Druck beträgt die freie Weglänge nur noch einige Mikrometer und die Sauerstoffionen werden durch Stöße nahezu vollständig thermalisiert, bevor sie das Substrat erreichen [83], [84].

Wird am Target ein Magnetfeld angelegt, so spricht man vom RF-Magnetron-Sputtern. Die parallel zur Oberfläche des Targets verlaufenden Magnetfeldlinien zwingen die Elektronen auf Spiralbahnen, wodurch sich deren effektive Weglänge und damit die Ionisationswahrscheinlichkeit erhöht. Neben der höheren Abscheiderate, einer niedrigeren Sputterspannung und der Möglichkeit, bei niedrigem Druck (10^{-3} mbar) zu arbeiten, hat dieses Verfahren den Vorteil, dass das Plasma auf die Targetregion beschränkt bleibt und die Sekundärelektronen durch das Magnetfeld weitgehend eingefangen werden. Dies hat eine Reduzierung des Beschusses der aufwachsenden Dünnschicht durch hochenergetische Elektronen zur Folge. Erkauft werden diese Vorteile durch eine inhomogene Targetabnutzung.

Ein sehr flexibles, aber komplexes und daher schwierig zu regelndes Verfahren ist das Ionenstrahlsputtern. Es dient vor allem zum Abscheiden stöchiometrisch genau definierter Schichten oder zur Deposition von Multilagensystemen. Das Abtragen des Targets wird mittels eines fokussierten hochenergetischen Ionenstrahls (meist Ar^+ Ionen mit einer Energie von 300-1000 eV) realisiert. Zur Bereitstellung der reaktiven Komponente bei der Herstellung von oxidischen Dünnschichten wird zusätzlich ein niederenergetischer Sauerstoffionenstrahl (20 bis 100 eV) auf das Substrat gelenkt [85], [86].

Ein Teil der hergestellten Proben wurde mit Hilfe einer RF-Magnetron-Sputteranlage mit Platin-Elektroden versehen.

3.1.1.3. Laserablation

Die Laserablation (PLD, pulsed laser deposition) ist ein Verfahren, mit dem auch mehrkomponentige Materialien stöchiometrisch abgeschieden werden können [66], [69], [87], [88]. Auch diese Anlage besteht, wie Abbildung 3.3 zeigt, aus einer Vakuumkammer. In der Kammer befindet sich ein beheizbares Substrat und ein in den meisten Fällen stöchiometrisches oxidisches Target. Der Sauerstoffpartialdruck beträgt ca. 0,1 mbar. Ein gepulster UV-Laserstrahl (z.B. der Strahl eines Excimerlasers mit einer Wellenlänge von $\lambda = 351$ nm (XeF), $\lambda = 248$ nm (KrF) oder $\lambda = 193$ nm (ArF)) wird durch ein Quarzglasfenster auf das Target fokussiert. Überschreitet die Energiedichte des Laserstrahls einen Wert von 1 Ws/cm^2 , wird die Targetoberfläche durch den Lichtpuls kurz aufgeschmolzen und das Material pulsartig verdampft. Es bildet sich eine zum Substrat hin gerichtete Plasmakugel aus. Unter Zuführung von Sauerstoff wächst eine oxidische Schicht auf dem Substrat auf. Abhängig vom Substratmaterial und dessen Temperatur ist die Schicht amorph, kristallin bis epitaktisch [60], [89], [90].

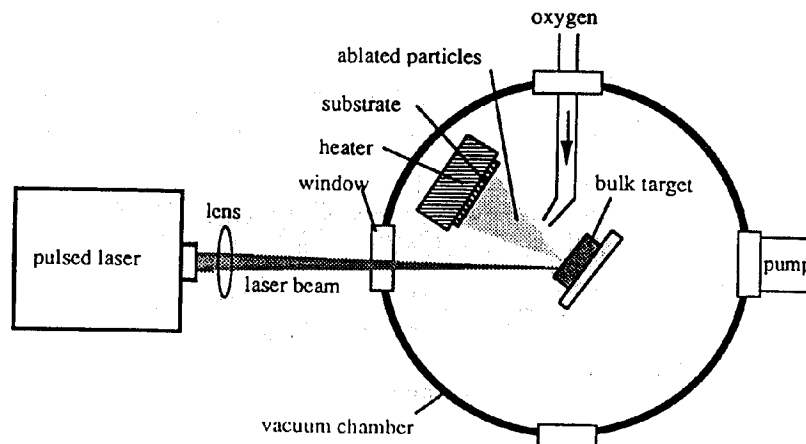


Abbildung 3.3: Laserablationsanlage (PLD) [91].

Neben der oben genannten Möglichkeit, mehrkomponentige Materialien nahezu stöchiometrisch abscheiden zu können, erlaubt die hohe Abscheiderate des Verfahrens prinzipiell auch eine großflächige Deposition. Nachteilig wirkt sich die Abscheidung sogenannter Droplets aus. Beim Aufschmelzen und Verdampfen des Targetmaterials werden auch kleine makroskopische Teilchen und Schmelztröpfchen emittiert. Diese können zu Mikrometer großen Ausscheidungen auf dem aufwachsenden Film führen. Durch eine entsprechend gewählte Anordnung von Substrat und Target lässt sich die Bildung von Droplets jedoch stark reduzieren.

3.1.2. Chemische Herstellungsmethoden

Auch die chemischen Herstellungsmethoden zur Abscheidung von oxidischen Dünnschichten lassen sich in Gas- und Flüssigphasen-Prozesse unterteilen. Unter den Gasphasen-Prozessen kommt vor allem dem MOCVD-Prozess (metalorganic chemical vapor deposition) große Bedeutung zur Herstellung dünner Schichten auf Silizium-Strukturen für den Einsatz in DRAMs und FeRAMs zu [9], [75]-[77], [92]-[103]. Das PE-MOCVD-Verfahren basiert auf dem MOCVD-Prozess und setzt zur Verringerung der Substrattemperatur ein hochdichtes ECR-Plasma (electron cyclotron resonance) ein [93], [96]-[101].

Das Sol/Gel-Verfahren, das modifizierte Sol/Gel-Verfahren und das MOD-Verfahren (im weiteren unter dem Oberbegriff CSD-Verfahren zusammengefasst) gehören zu den nasschemischen Verfahren und sind aufgrund ihres geringen apparativen Aufwands und der Möglichkeit, mehrkomponentige Oxidkeramiken auf einfache Weise herzustellen, weit verbreitet. Bei diesen Verfahren werden die Ausgangsstoffe der Dünnschicht mit Hilfe einer Lösung auf ein Substrat aufgebracht. Die Oxidschicht wird durch chemische Reaktionen in einem anschließenden Heizprozess gebildet [71], [73].

Die elektrochemischen und hydrothermalen Abscheideverfahren sind für die Anwendung in der Halbleiter-Technologie nicht geeignet, da sie auf metallische bzw. zur Schicht strukturangepasste Substrate beschränkt sind. Sie werden im weiteren Verlauf nicht näher beschrieben.

3.1.2.1. MOCVD

Die aus der Halbleiterherstellung bekannte CVD-Technologie (chemical vapor deposition) [104] wird seit einigen Jahren auch zur Herstellung oxidischer Dünnschichten verwendet. Dabei wird die keramische Schicht durch chemische Reaktionen aus der Gasphase abgeschieden. Ausgangsstoffe sind metallorganische Verbindungen (daher der Name MOCVD, metal organic chemical vapor deposition) mit hohen Dampfdrücken und niedrigen Zersetzungstemperaturen [94], [96]. Weiterhin muss ein Temperaturbereich existieren, in dem alle beteiligten Komponenten in gasförmigem Zustand vorliegen. Um vorzeitige Reaktionen in der Gasphase, thermische Zersetzung oder die Auskristallisation einzelner Komponenten zu vermeiden, ist eine genaue Temperaturkontrolle des Reaktors nötig. Während in der Halbleiterherstellung die Ausgangsstoffe fast ausschließlich Gase sind, liegen die Precursoren zur Abscheidung von Keramiken meist in fester oder flüssiger Form vor. Sie müssen daher mittels eines Verdampfers in die Gasphase überführt werden. Einige Systeme verdampfen die einzelnen Precursoren erst und mischen sie anschließend in gasförmigem Zustand (Inert- oder Reaktivgas-Bubblers). Dies setzt jedoch eine genaue Kontrolle der Temperatur und des Drucks voraus. Alternative Systeme mischen die Ausgangsstoffe in flüssigem Zustand und verdampfen diese Precursor-Lösung in der Nähe des Reaktors (LDS-Systeme, liquid delivery system). Das Flussdiagramm einer solchen Anlage ist in Abbildung 3.4 gezeigt [105].

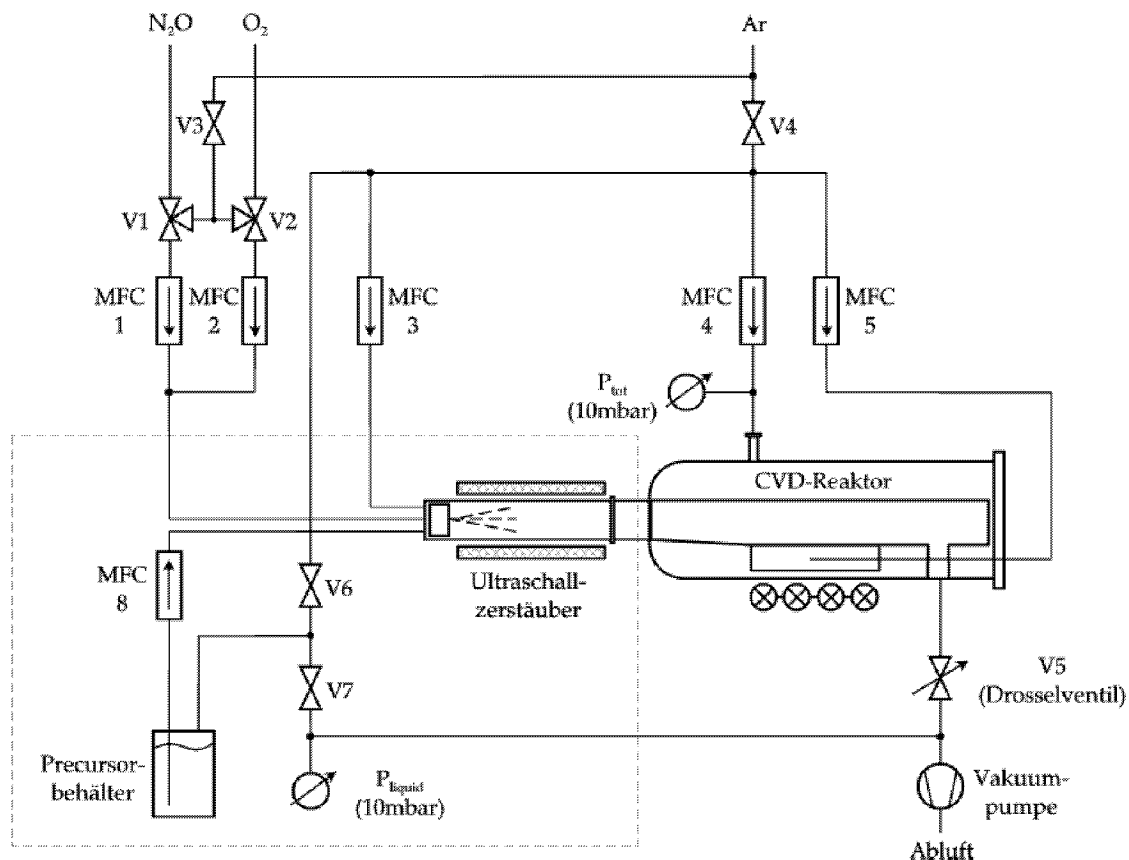


Abbildung 3.4: MOCVD-Anlage mit Ultraschallverdampfer [105].

Die während der Abscheidung ablaufenden Prozesse sind in Abbildung 3.5 schematisch dargestellt. Die Ausgangsstoffe werden mit Hilfe eines Trägergases in den Reaktor geleitet. Ein Teil der Precursormoleküle wird an der geheizten Substratoberfläche adsorbiert und zersetzt sich dort. Die dabei entstehenden gasförmigen Nebenprodukte werden desorbiert und

durch den Gasstrom abtransportiert. Die abgeschiedenen Atome lagern sich an Nukleationskeimen an und werden in die Schicht eingebaut.

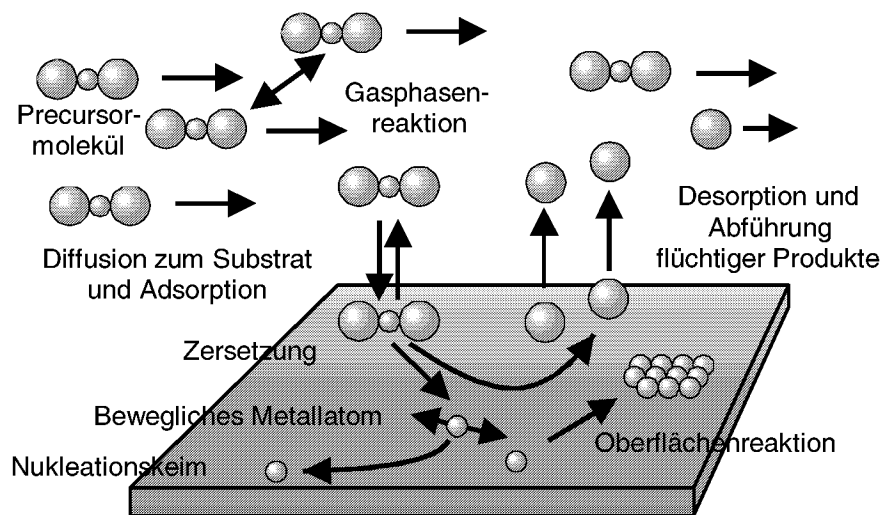


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Prozesse beim Abscheiden einer Schicht mittels MOCVD.

Die Vorteile des MOCVD-Verfahrens, zu denen die konforme Abscheidung von Dünnschichten homogener Dicke und Stöchiometrie auf strukturierten Substraten mit Strukturgrößen im sub- μm Bereich [76], die hohe Abscheiderate [103] und die Kompatibilität des Abscheidungsprozesses zur Halbleiter-Technologie [106] zählen, rechtfertigen den hohen Aufwand, der zur Modellierung und Entwicklung eines MOCVD-Prozesses benötigt wird.

3.1.2.2. CSD

Mit Hilfe nasschemischer Verfahren (CSD, chemical solution deposition) lassen sich auch komplizierte, mehrkomponentige Oxidkeramiken relativ einfach und ohne großen apparativen Aufwand herstellen [73], [74]. Daher werden diese Verfahren vor allem in der Forschung und bei der Entwicklung neuer Materialsysteme eingesetzt. Der Einsatz dieser Verfahren zur Abscheidung elektrokeramischer Dünnschichten mit Perowskitstruktur reicht bis in die achtziger Jahre zurück [107], [108].

Die CSD-Verfahren unterteilen sich in das Sol/Gel-, das modifizierte Sol/Gel- und das MOD-Verfahren. Der Unterschied liegt in den ablaufenden chemischen Reaktionen während der Herstellung der Precursor-Lösungen und der Abscheidung der Schicht sowie in den verwendeten Chemikalien. Der Ablauf zur Herstellung einer elektrokeramischen Dünnschicht gliedert sich in vier Prozessschritte, die in Abbildung 3.6 verdeutlicht werden.

1) Herstellung der Precursor-Lösung:

Die zur Herstellung von oxidischen Materialien verwendete Beschichtungslösung enthält meist metallorganische Precursoren, die in einem organischen Lösungsmittel gelöst sind. Als Precursoren werden üblicherweise Alkoholate ($\text{M}^{\text{X}+}(\text{OR})_{\text{X}}$ mit R = Alkylrest), Carboxylate ($\text{M}^{\text{X}+}(\text{OOCR})_{\text{X}}$) oder β -Diketonate ($\text{M}^{\text{X}+}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_{\text{X}}$) eingesetzt [109]-[112]. Die Precursoren, die Benetzungseigenschaften, die Viskosität und die Flüchtigkeit bestimmen die

Auswahl des organischen Lösungsmittel. Häufig werden als Lösungsmittel Alkohole (ROH), Glycolether ($\text{RO}(\text{CH}_2)_x\text{OH}$), Glycole ($((\text{CH}_2)_x(\text{OH})_2)$ oder Carbonsäuren (RCOOH) verwendet.

2) Beschichtungsverfahren:

Zum Beschichten des Substrats mit der CSD-Lösung werden Schleuder-, Tauch- oder Sprühverfahren eingesetzt. Das aus der Fotolithografie bekannte Schleuderverfahren hat sich bei der Beschichtung planarer Strukturen wie z.B. Silizium-Wafern bewährt. Eine konforme Schichtabscheidung auf strukturierten Wafern ist mit diesem Verfahren nicht möglich. Da bei den CSD-Verfahren die Precursor-Lösung auf einem kalten (300 K) Substrat aufgebracht wird, findet im Gegensatz zum MOCVD-Prozess keine Zersetzung der Precursoren während des Abscheidungsprozesses statt. Die Stöchiometrie des nassen Films entspricht somit exakt der Zusammensetzung der Lösung.

3) Pyrolyse:

Im Anschluss an die Beschichtung wird die nasse Schicht einer thermischen Behandlung unterzogen. Zuerst wird das Lösungsmittel bei niedrigen Temperaturen zwischen 425 und 525 K verdampft. Im Temperaturbereich von 600 bis 800 K findet dann die Zersetzung des Precursors statt. Die Dicke der amorphen Schicht hängt in erste Linie von der Ausgangslösung ab und liegt zwischen einigen wenigen bis hin zu einigen hundert Nanometern. Durch mehrmaliges Wiederholen der Prozessschritte Beschichten (2) und Pyrolysieren (3a) lassen sich auch dicke Schichten abscheiden.

4) Kristallisation und Verdichtung:

Abschließend wird die amorphe Schicht in einem Heizschritt bei einer Temperatur zwischen 900 und 1100 K verdichtet und kristallisiert. Während die Pyrolyse meist auf einer Heizplatte unter Luft-Atmosphäre durchgeführt wird, wird für den Kristallisations- und Verdichtungsprozess ein Diffusionsofen oder ein RTP-System (rapid thermal processing) benutzt, in dem eine reine Sauerstoffatmosphäre herrscht.

Neben der oben beschriebenen Temperaturbehandlung können die Schritte der Pyrolyse (3a) und der Kristallisation/Verdichtung (4) auch zu einem Schritt zusammengefasst werden (3b). In diesem Fall wird die Schicht nach jedem Beschichtungsschritt kristallisiert, bevor ein neuer Lösungsfilm aufgebracht wird. Da das schnelle Aufheizen nasser Filme zur Bildung von

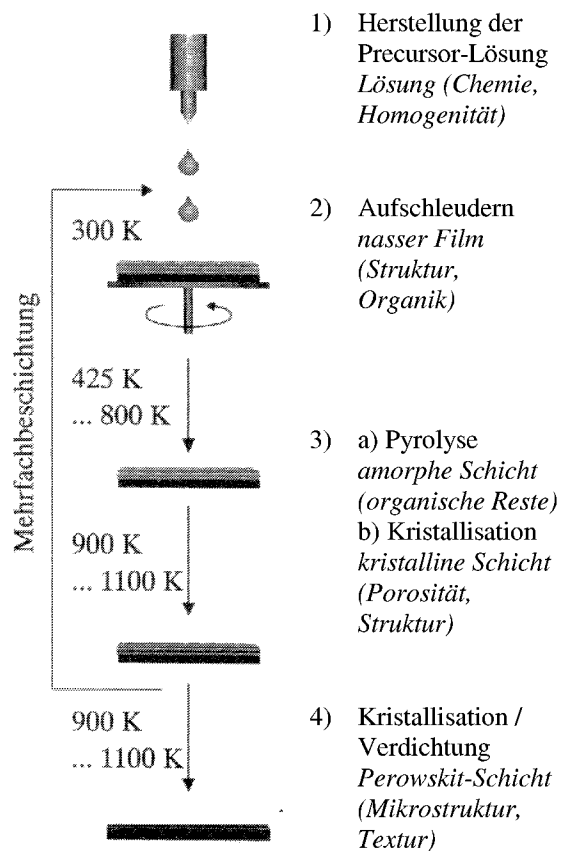


Abbildung 3.6: Ablaufdiagramm für die CSD-Abscheidung unter Einsatz des Schleuder-Verfahrens mit Angabe der Prozessstufen, der Temperaturen und der Schichteigenschaften [33].

Rissen und Blasen in der Schicht führt, wird für den zusammengefassten Heizschritt (3b) in den meisten Fällen ein Standardheizprozess mit kleiner Aufheizrate eingesetzt (z.B. in einem Diffusionsofen, Aufheizrate ~ 300 K/min). Im abschließenden Heizschritt (4) wird die vollständig kristalline Schicht noch einmal nachverdichtet.

Eine differenziertere Beschreibung und Unterscheidung des Sol/Gel-, modifizierten Sol/Gel- und MOD-Verfahren findet sich in [33].

3.2. Proben

3.2.1. Aufbau der Proben

Alle in dieser Arbeit untersuchten keramische Dünnschichten weisen den in Abbildung 3.7 schematisch dargestellten Querschnitt auf. Das Substrat ist ein oxidiertes Silizium-Wafer. Die amorphe Siliziumdioxid-Schicht (SiO_2) an der Oberfläche ist mehrere hundert nm dick. Zwischen der SiO_2 -Schicht und der 100 nm dicken Unterelektrode (Bottom-Elektrode) aus gedampftem oder gesputtertem Platin (Pt) befindet sich eine Titan-Haftschrift (Ti/TiO_x) von 10 nm. Diese Schicht soll das Ablösen der Bottom-Elektrode vom Substrat verhindern und wird ebenfalls aufgedampft oder gesputtert. Anstelle von Titan kann auch eine Zirkon-Haftschrift (Zr/ZrO_x) verwendet werden, so dass eine spätere Analyse der titanhaltigen keramischen Dünnschicht mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF, x-ray fluorescence spectroscopy) möglich ist. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Proben wurde ausschließlich Titan als Haftvermittler eingesetzt.

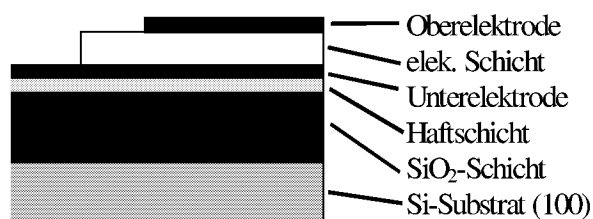


Abbildung 3.7: Schematischer Querschnitt durch eine elektrokeramische Dünnschicht-Probe.

Auf der Platin-Elektrode befindet sich die elektrokeramische Dünnschicht aus STO bzw. BST. Die Dicke dieser Schichten variiert zwischen 10 und 150 nm.

Den Abschluss bildet die Oberelektrode (Top-Elektrode) aus Platin, Gold oder Aluminium. Mit der Elektrode und der Dünnschicht als Dielektrikum bildet diese einen Proben-Kondensator. Zur Strukturierung der Top-Elektroden wurden zwei verschiedene Masken benutzt, bei denen die Fläche der Elektroden zwischen $0,008$ und 1 mm^2 variiert. Da die lateralen Ausdehnungen weit größer als die Schichtdicken sind, können die Proben als ideale Plattenkondensatoren betrachtet werden. Die Aufsicht auf die Proben ist in Abbildung 3.8 gezeigt.

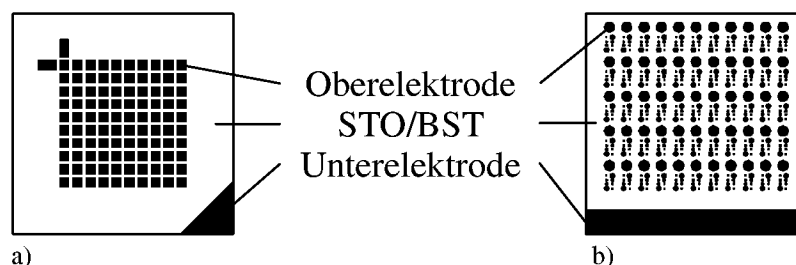


Abbildung 3.8: Aufsicht der Proben.

- a) Top-Kontaktgröße 1 mm^2 .
- b) Top-Kontaktgröße $0,008$ bis 1 mm^2 .

Die in Abbildung 3.8a gezeigte Elektroden-Struktur wurde mittels Elektronenstrahlverdampfung und Schattenmaske auf der elektrokeramischen Dünnschicht aufgebracht und bei den hergestellten STO-Schichten verwendet. Die Top-Elektroden der BST-Proben (Abbildung 3.8b) wurden mit einem Fotolithografieverfahren (lift off-Prozess) strukturiert und mit Hilfe einer RF-Magnetron-Sputteranlage abgeschieden.

3.2.2. STO-Dünnschichten

Vor der Abscheidung der STO-Dünnschichten auf den Platin Bottom-Elektroden wird das Substrat in einem Diffusionsofen für 15 min bei 1025 K unter Sauerstoffatmosphäre getempert.

Zur Herstellung der STO-Schichten wurde ausschließlich das MOD-Verfahren verwendet. Abbildung 3.9 zeigt den Ablauf der nasschemischen Präparation in Form eines Flussdiagramms. Ausgangsstoffe für die Beschichtungslösung sind das aus Strontiumcarbonat (SrCO_3) durch Umsetzung in reiner Essigsäure (HOAc) gewonnene Strontiumacetat, und das mit 2 mol Acetylaceton (Hacac) stabilisierte Titan-tetra-n-butylat (TBT). Diese Verbindungen werden in einem Lösungsmittel aus Essigsäure und 2-Methoxyethanol (EGMME) gemischt. Das Lösungsmittel für die 0,1 molare CSD-Lösung setzt sich aus zwei Teilen Essigsäure und einem Teil Methoxyethanol zusammen. Vor dem Aufschleudern auf einem platinieren Wafer wurde die Lösung filtriert. Dazu diente ein Teflon-Filter mit einer Porengröße von $0,2 \mu\text{m}$. Der Schleuderprozess fand in staubarmer Umgebung (Klasse 100) statt. Während der ersten 5 s des Schleuderprozesses betrug die Umdrehungsgeschwindigkeit 500 U/min. Anschließend wurde die Umdrehungsgeschwindigkeit für 30 s auf 4000 U/min erhöht. Diese Schleuderparameter stellen eine gleichmäßige und homogene Benetzung des Wafers sicher. Die Schichtdicke pro Beschichtungsschritt ist unabhängig von der aufgetragenen Lösungsmenge und hängt von der Viskosität der Lösung sowie von der Umdrehungsgeschwindigkeit ab. Bei der verwendeten Lösung und den oben

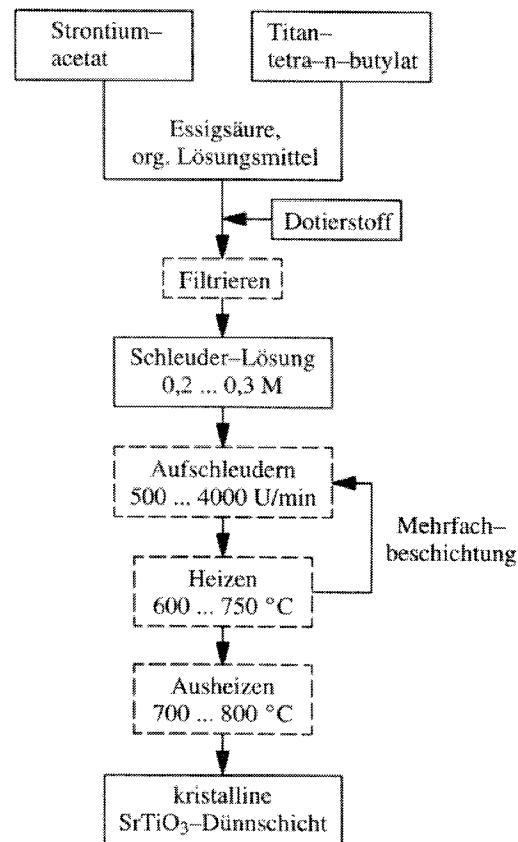


Abbildung 3.9: Flussdiagramm der nasschemischen Präparation.

genannten Schleuderparametern liegt die Schichtdicke bei $\sim 10 \text{ nm}$. Im Anschluss an den Schleuderprozess wird der Wafer mit der nassen Schicht einem Heizprozess in einem Diffusionsofen unterzogen. Bei Temperatur bis 975 K werden die organischen Komponenten zersetzt oder verbrannt und die Schicht kristallisiert. Die Aufheizrate ergibt sich aus der

Geschwindigkeit, mit der die Probe in den heißen Diffusionsofen gefahren wird. Sie beträgt ca. 300 K/min.

Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Schritte kann die gewünschte Schichtdicke eingestellt werden. Bei den hergestellten STO-Proben wurden 5, 10 und 15 Beschichtungsschritte durchgeführt. Dies entspricht einer Schichtdicke von 50, 100 bzw. 150 nm.

Nach der letzten Beschichtung werden alle Proben zur vollständigen Kristallisation und Verdichtung einer abschließenden Temperaturbehandlung unterzogen. Dazu werden die Proben unter Sauerstoffatmosphäre für 30 min bei einer Temperatur von 1025 K in einem Diffusionsofen ausgeheizt.

Um die Proben elektrisch charakterisieren zu können, wird die keramische Schicht an einer Ecke mit Hilfe einer wässrigen Lösung aus Fluss- und Salpetersäure ($\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 5 : 4 : 11$ (vol.)) bis zur Bottom-Elektrode abgeätzt. Weiterhin werden die Proben mit Top-Elektroden aus Platin, Gold und Aluminium versehen. Ein Teil der Platin-Elektroden wurde gesputtert, während die restlichen Platin-Elektroden sowie die Gold- und Aluminium-Elektroden aufgedampft wurden. Die Top-Elektroden weisen die in Abbildung 3.8a dargestellte Struktur auf und haben eine Größe von 1 mm^2 .

3.2.3. BST-Dünnschichten

Die Substrate zur Abscheidung der BST-Schichten sind, wie dies auch bei den STO-Schichten der Fall war, platierte Wafer mit einer 10 nm Ti-Haftsicht. Diese wurden vor der Schichtabscheidung für 30 min bei 925 K unter Sauerstoffatmosphäre getempert.

Die BST-Dünnschicht wurde mit Hilfe des MOCVD-Verfahren auf einer Anlage abgeschieden, die bis zu fünf 6“-Wafer aufnehmen kann. Neben dem Si/Ti/Pt-Substrat wurde zur späteren XRF-Analyse bei jedem Run auch ein Si/Zr/Pt-Substrat mitprozessiert. Abhängig von der Dauer der Abscheidung wurden Schichten zwischen 13 und 110 nm mit einer Abscheiderate von 2,5 nm/min hergestellt. Während der Abscheidung betrug die Temperatur 870 K und der Druck 2 mbar.

Die Platin Top-Elektroden wurden mittels Fotolithografie strukturiert (siehe Abbildung 3.8b) und mit Hilfe einer RF-Magnetron-Sputteranlage abgeschieden. Zur Kontaktierung der Rückelektrode wurde die elektrokeramische Dünnschicht wie bei den STO-Proben durch eine Ätzlösung aus Fluss- und Salpetersäure an einer Ecke weggeätzt.

Abschließend wurden alle BST-Proben unter Sauerstoffatmosphäre für 20 min einem Heizprozess bei 825 K unterzogen.

4. Strukturelle Charakterisierung - Methoden und Ergebnisse

Vor der elektrischen Charakterisierung der hergestellten Schichten anhand der Metall-Isolator-Metall Kondensatoren (siehe auch Kapitel 3.2.1) wird die Struktur der Proben mit verschiedenen Analysemethoden untersucht. Dazu zählen die Rasterelektronenmikroskopie (scanning electron microscope, SEM), die Röntgenbeugungsanalyse (x-ray diffraction, XRD), die Röntgenfluoreszenzanalyse (x-ray fluorescence spectroscopy, XRF), die Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscope, AFM) und die Sekundärionen-Massenspektroskopie (secondary ion mass spectrometry, SIMS). In den folgenden Abschnitten werden diese Methoden und deren Ergebnisse beschrieben.

4.1. Rasterelektronenmikroskopie

Beim Rasterelektronenmikroskop wird ein Elektronenstrahl auf die in einer Vakuumkammer (Hochvakuum, kleiner 10^{-4} mbar) befindliche Probe fokussiert. Dieser sogenannte Primärelektronenstrahl mit Energien zwischen 1 und 30 keV löst beim Auftreffen auf die Probe eine Reihe von Wechselwirkungen aus. Aus den oberflächennahen Regionen (einige 10 nm) treten Sekundärelektronen aus, während die Rückstreuelektronen auch aus tieferen Bereichen (bis zu einigen μm) austreten. Darüber hinaus entstehen auch Röntgenstrahlung und Wärme. Die austretenden Elektronen können mit verschiedenen Detektoren detektiert werden. Das verwendete Gerät (Zeiss Gemini 982) detektiert die Sekundärelektronen mit Hilfe eines In-Lens-Detektors. Durch die zeilenweise Bewegung des Primärelektronenstrahls über die Probe wird diese gescannt, die gemessenen Sekundärelektronen werden in Form eines Bildes dargestellt. Bei Proben mit schlechter Leitfähigkeit, wie im Fall der untersuchten STO- und BST-Schichten, kommt es zu Aufladungseffekten, die die Bildqualität reduzieren, jedoch bei Verwendung kleiner Beschleunigungsspannungen stark abgeschwächt werden.

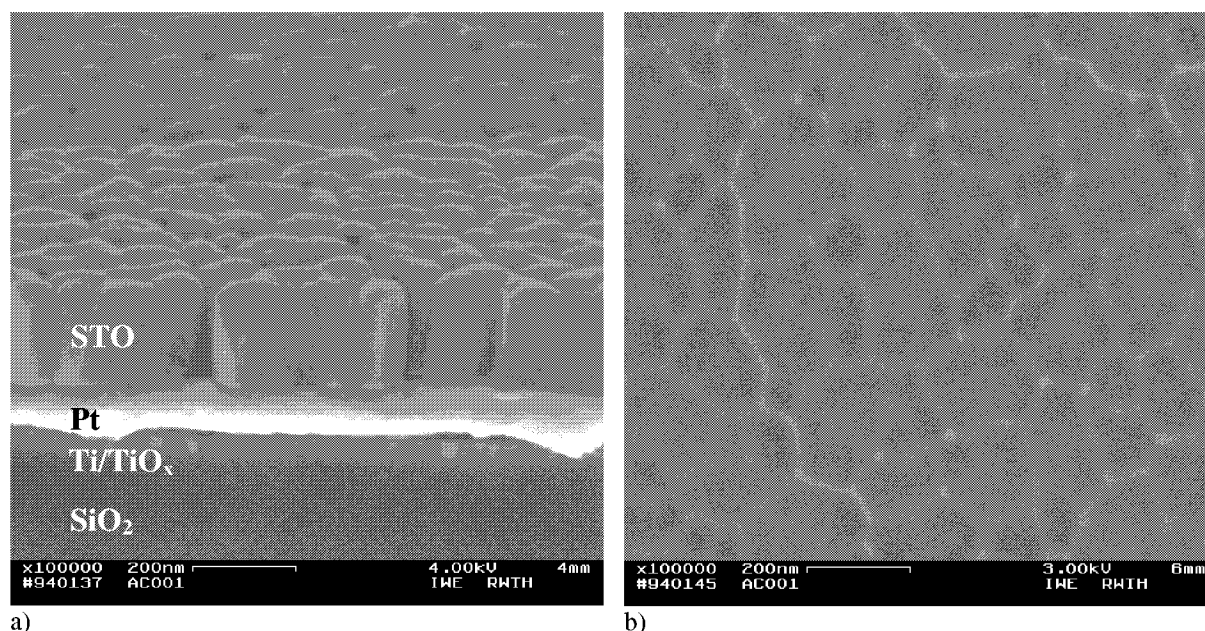


Abbildung 4.1: SEM-Aufnahmen einer 150 nm dicken STO-Dünnschicht, die mit dem CSD-Verfahren hergestellt wurde. a) Aufnahme einer Bruchkante. Unter der STO-Schicht ist deutlich die 100 nm dicke Platin Rück-Elektrode und die ca. 10 nm dicke TiO₂-Haftschicht zu sehen. b) Aufnahme der Aufsicht.

Aufgrund des In-Lens-Detektors kann so mit dem Zeiss Gemini 982 schon bei kleinen Beschleunigungsspannungen im Bereich um 1 kV eine Auflösung von unter 3 nm erreicht werden. So ist es möglich, auch isolierende Proben ohne eine leitfähige Bedampfung gegen die statische Aufladung zu untersuchen [113].

Die Untersuchung der Oberfläche und des Schichtquerschnitts mit dem SEM ermöglicht eine Aussage über die Morphologie der keramischen Dünnschichten. Abbildung 4.1 und 4.2 zeigen die SEM-Aufnahmen verschiedener Schichten.

Wie in der Aufnahme der Bruchkante in Abbildung 4.1a gut zu erkennen ist, weist die abgebildete STO-Schicht (CSD) eine säulenartige Kornstruktur auf. Dies ist auch für die 50 und 100 nm dicke STO-Schicht der Fall. Der Korndurchmesser liegt in der Größenordnung der Schichtdicke und nimmt mit abnehmender Schichtdicke leicht ab. Die Schichten weisen keine sichtbare Porosität auf

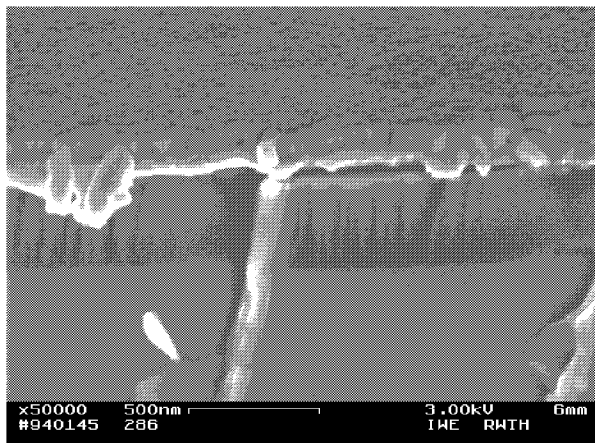


Abbildung 4.2: SEM-Aufnahmen einer 55 nm dicken BST-Dünnschicht, die mit dem MOCVD-Verfahren hergestellt wurde [114]. Neben der BST-Schicht und der Platin Rückelektrode ist auf diesem Bild auch die ca. 400 nm dicke Passivierungsschicht aus SiO₂ zu erkennen. Die TiO₂-Haftschicht ist aufgrund der geringen Vergrößerung nicht zu sehen.

Auch die untersuchten BST-Schichten (MOCVD) weisen eine kolumnare Struktur auf. Der Durchmesser der Säulen ist jedoch kleiner als bei den STO-Schichten.

4.2. Röntgenbeugungsanalyse

Die Kristallstruktur von kristallinen und teilkristallinen Dünnschichten kann mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie untersucht werden. Der prinzipielle Aufbau der Bragg-Brentano-Geometrie (θ - 2θ -Geometrie) ist in Abbildung 4.3 gezeigt. Während der Messung wird die Probe unter dem einfallenden Röntgenstrahl gedreht. Der Detektor dreht sich mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit und detektiert den gebeugten Strahl.

Unter bestimmten Winkeln ergeben sich für das untersuchte Material charakteristische Peaks im Röntgenspektrum. Die Lage dieser Peaks berechnet sich aus der Braggschen Bedingung (Gleichung 4.1) und geben Auskunft über den Abstand d der Netzebenen des Kristallgitters. Durch den Vergleich des gemessenen Röntgenspektrums mit einer Referenzdatenbank (JCPDS [115]) lassen sich die Kristallebenen indizieren und es können Rückschlüsse auf die Textur der Dünnschicht gezogen werden.

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (4.1)$$

Hierbei ist d_{hkl} der Abstand der Netzebenen mit den Miller'schen Indizes (hkl), θ der Einfallswinkel der Röntgenstrahlung, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und n eine

ganzzahlige Ordnungszahl. Diese Gleichung ist äquivalent mit der Bedingung $\vec{K} = \vec{G}_{hkl}$. $\vec{K}$ ist der Streuvektor und $\vec{G}_{hkl}$ ein Gittervektor des reziproken Gitters mit den Indizes h, k, l.

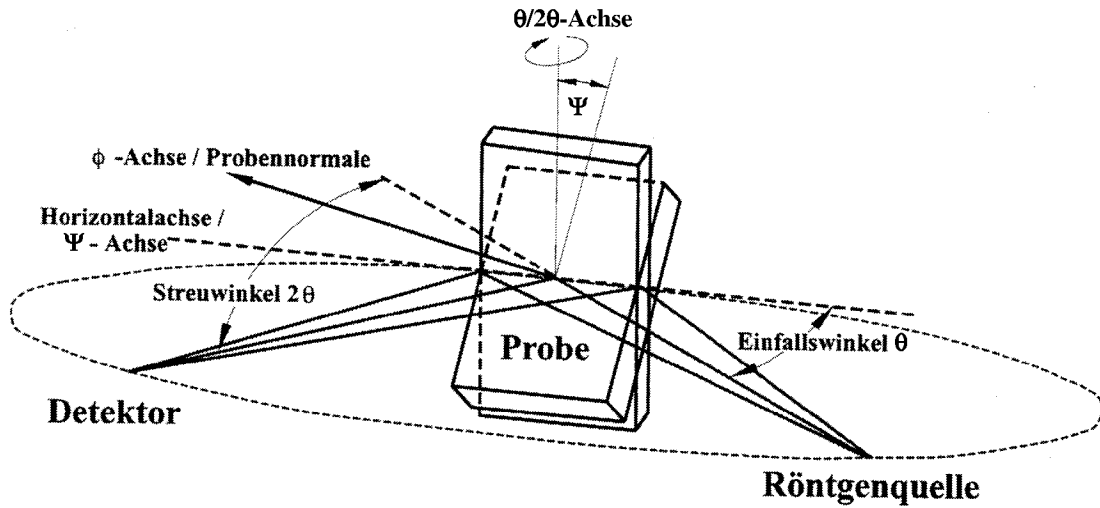


Abbildung 4.3: Prinzipieller Aufbau der Bragg-Brentano-Geometrie zur Röntgenbeugungsanalyse.

Die Intensität des beobachteten Braggreflexes ist vom Aufbau der betrachteten Elementarzelle abhängig. Sie wird durch den Strukturfaktor S_{hkl} bestimmt, in den die Zahl und der Ort der Atome sowie das Streuvermögen der Elektronenhülle (Atomfaktor f_α) eingeht. Er berechnet sich nach Gleichung 4.2.

$$S_{hkl} = \sum_{\alpha} f_{\alpha} e^{-i\vec{G}_{hkl} \cdot \vec{r}_{\alpha}} \quad (4.2)$$

$\vec{r}_{\alpha}$ sind die Ortsvektoren in der Elementarzelle.

Handelt es sich um eine primitive Elementarzelle (1 Atom pro Elementarzelle), ist der Strukturfaktor gleich dem Atomfaktor. Für eine nicht primitive Elementarzelle ist dies nicht der Fall, und neben der Braggschen Bedingung gibt es aufgrund des Strukturfaktors weitere Auswahlregeln, bei denen die Intensität verschwindet. Eine kubisch-flächenzentrierte Zelle (kfz), wie sie z.B. bei Platin vorliegt, hat 4 Atome pro Würfelzelle (z.B. auf den Positionen $\vec{r}_1 = (0,0,0)$, $\vec{r}_2 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $\vec{r}_3 = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ und $\vec{r}_4 = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$) und daher berechnet sich der Strukturfaktor nach Gleichung 4.3 zu:

$$\begin{aligned} S_{hkl} &= f \left(1 + e^{-i\pi(h+k)} + e^{-i\pi(h+l)} + e^{-i\pi(k+l)} \right) \\ &= \begin{cases} 0 & \text{h, k, l teilweise gerade und teilweise ungerade} \\ 4f & \text{h, k, l alle gerade oder alle ungerade} \end{cases} \end{aligned} \quad (4.3)$$

Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Gerät der Firma Philips (X'Pert MRD) mit einer Kupferröhre und einem Graphitmonochromator verwendet. Die Wellenlänge der Cu- K_α -Strahlung beträgt $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$.

In Abbildung 4.4 und 4.5 sind die Röntgenspektren verschiedener Strontiumtitanat-Proben gezeigt. Um den Si (400) Reflex des einkristallinen Siliziumsubstrats möglichst gering zu halten, wurden die Proben unter einem Offset von $\Delta\theta = 3^\circ$ gemessen.

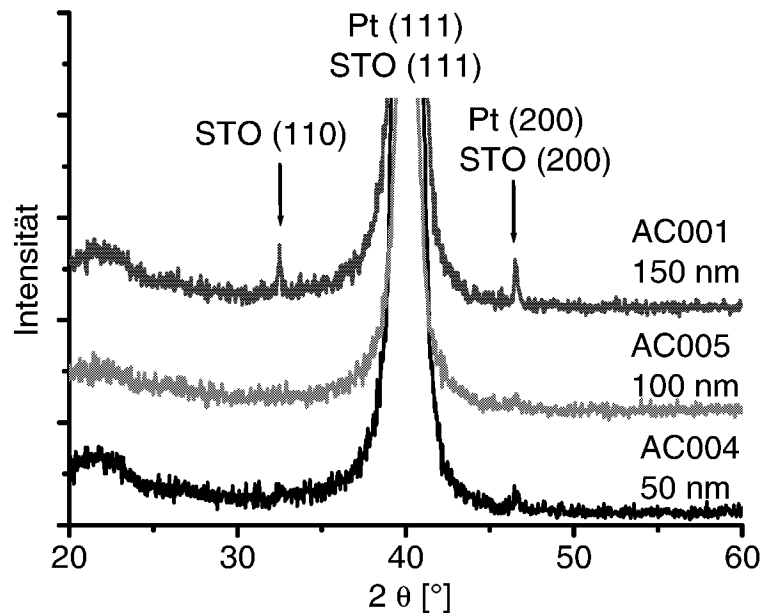


Abbildung 4.4: Röntgendiffraktogramme verschieden dicker STO-Proben, die mit dem CSD-Verfahren hergestellt wurden.

Die Röntgenspektren der STO-Dünnschichten in Abbildung 4.4 sind ohne Ψ -Verkipfung gemessen (siehe Abbildung 4.3, $\Psi = 0^\circ$). Neben dem starken Peak bei $2\theta \cong 40^\circ$, der sowohl dem Platin (111) als auch dem Strontiumtitanat (111) zugeordnet werden kann, sind nur bei den 150 nm dicken Proben weitere Peaks des Strontiumtitanat ((110) und (200)) zu erkennen. Da in den Röntgenspektren die Platin (200) und (220) Peaks fehlen, kann davon ausgegangen werden, dass die Pt Unterelektrode stark (111) texturiert ist. Um festzustellen, ob der Peak bei 40° allein vom Platin herrührt oder eine Überlagerung des STO und Pt Peaks anzeigt, kann man die Eigenschaft ausnutzen, dass sich bei Materialien mit unterschiedlich aufgebauter Elementarzelle der Strukturfaktor unterscheidet und somit andere Auswahlregeln gelten. Für eine kubisch-flächenzentrierte (kfz) Elementarzelle wie die des Platins löschen sich die gebeugten Strahlen für Netzebenen aus, deren Miller'schen Indizes (hkl) sowohl gerade als auch ungerade Werte aufweisen (siehe Gleichung 4.3). Dies ist z.B. für die Netzebene (110) der Fall. Da bei Perowskiten wie STO oder BST sowohl im Zentrum wie auch in den Flächenmittelpunkten der Elementarzelle Atome vorhanden sind, deren Atomfaktor sich unterscheidet, gibt es keine Auswahlregeln wie für kubische Elementkristalle [116]. Wird die Probe so verkippt, dass die Probenormale nicht mehr in der Streuebene liegt, sondern einen Winkel von $\Psi = 35,26^\circ$ mit dieser einschließt (siehe Abbildung 4.3), so erzeugt ein Teil der (111) texturierten STO-Kristalle einen (110)-Peak im θ - 2θ -Scan. Der (110)-Peak des (111) texturierten Pt löscht sich aufgrund der oben beschriebenen Auswahlregeln aus. Im Röntgenspektrum von Abbildung 4.5, das mit einer um $35,26^\circ$ verkippten Probe aufgenommen wurde, ist der (110) Peak der (111) orientierten STO-Kristalle deutlich zu sehen. So konnte festgestellt werden, dass alle untersuchten Strontiumtitanat-Proben eine starke (111) Textur aufweisen.

Die mit dem MOCVD-Verfahren hergestellten BST-Proben ($\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$) weisen eine (100) Textur auf. Die entsprechenden Röntgendiffraktogramme sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Der Unterschied in der bevorzugten Orientierung ist auf die unterschiedlichen Wachstumsprozesse der Herstellungsverfahren sowie auf die verwendeten Prozessparameter zurückzuführen. Die Kurven stammen von Proben, die bei unterschiedlicher Temperatur im Bereich zwischen 840 und 930 K abgeschieden wurden.

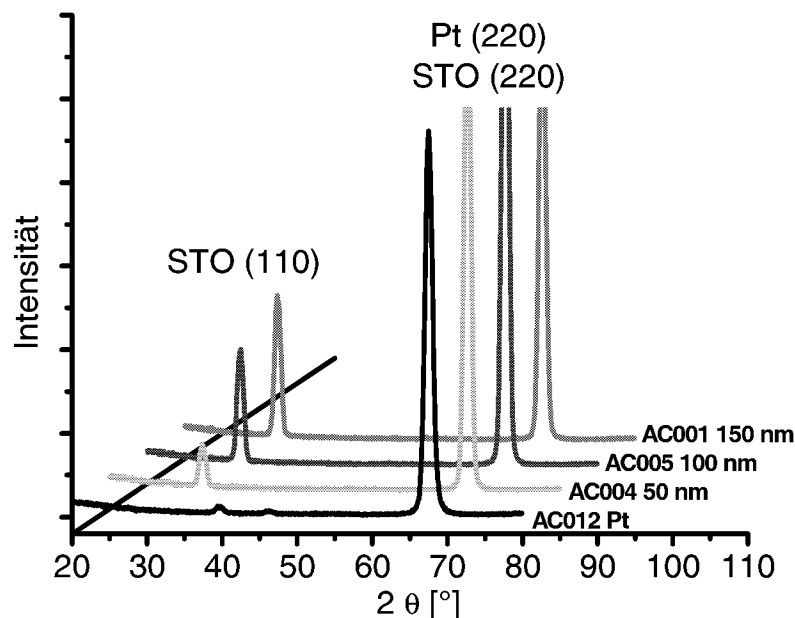


Abbildung 4.5: Röntgendiffraktogramme verschieden dicker STO-Proben mit einer Verkippung von $\Psi = 35,26^\circ$.

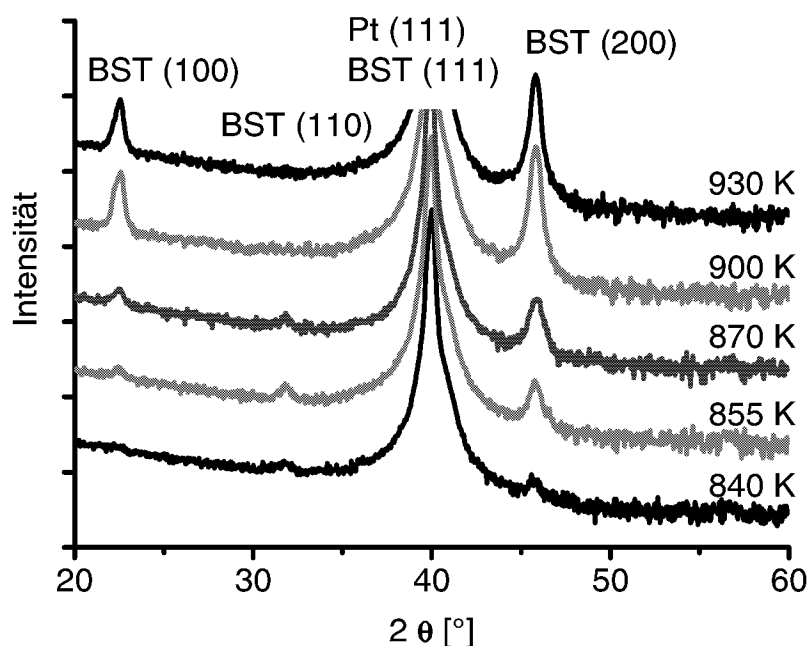


Abbildung 4.6: Röntgendiffraktogramme von BST-Dünnschichten, die bei verschiedenen Abscheide-temperaturen mit dem MOCVD-Verfahren hergestellt wurden.

Neben der Orientierung der Schicht kann aus den Röntgendiffraktogrammen auch die Gitterkonstante bestimmt werden. Für die STO-Dünnschichten wurde diese zu $a \cong 3,9 \text{ \AA}$ berechnet. Die Gitterkonstante von BST ist von der Zusammensetzung abhängig und liegt zwischen der von Strontiumtitanat ($a = 3,905 \text{ \AA}$) und Bariumtitanat ($a = 4,031 \text{ \AA}$) [115]. Die untersuchten $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$ -Dünnschichten weisen eine Gitterkonstante von $a \cong 3,98 \text{ \AA}$ auf.

4.3. Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) ist eine zerstörungsfreie Analysemethode zur Identifizierung und Quantifizierung von Elementen in Festkörpern, Pulvern und Flüssigkeiten. Bei dieser Analysemethode werden Atome mit hochenergetischen Röntgenphotonen angeregt. Durch die Anregung werden Elektronen der inneren Elektronenschalen als Photoelektronen emittiert. Die so entstandenen unbesetzten Energieniveaus auf den inneren Elektronenschalen werden durch Elektronen der äußeren

Schalen unter Abgabe von Energie in Form von Photonen aufgefüllt. Die Wellenlänge der emittierten Fluoreszenzphotonen ist charakteristisch für das untersuchte Element. Mit Hilfe eines Analysatorkristalls, dessen Gitterkonstante bekannt ist, wird das Röntgenfluoreszenzspektrum nach der Wellenlänge getrennt. Die Intensität wird von einem Detektor abhängig von der Wellenlänge gemessen. Die Anzahl der emittierten Photonen ist proportional zur Konzentration des betreffenden Elementes in der Probe. Durch Bestimmung des Proportionalitätsfaktors an kalibrierten Standardproben kann die Konzentration der einzelnen Elemente bestimmt werden. Neben der Zusammensetzung kann mit diesem Verfahren bei bekannter Massenbelegung und theoretischer Elementdichte die Dicke einer Dünnschicht bestimmt werden.

Da die Stöchiometrie bei der Herstellung von Dünnschichten mit dem MOCVD-Verfahren schwierig zu kontrollieren ist, wurde die Zusammensetzung der BST-Schichten mit XRF analysiert. Weiterhin wurde aus den gewonnenen Daten die Dicke der Schichten berechnet. Parallel dazu wurde die Dicke auch mechanisch mit einem Profilometer der Firma Dektak gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Probenname	Verhältnis Ba/Sr	Verhältnis (Ba+Sr)/Ti	Dicke in nm (XRF)
BST 278	2,54	0,94	32,2
BST 285	2,33	0,97	27
BST 286	2,44	0,93	55
BST 287	2,22	0,98	13,3
BST 291	2,2	0,94	20
BST 292	2,39	0,93	109

Tabelle 4.1: Stöchiometrie und Dicke der BST-Dünnschichten.

Wie aus den gewonnenen Daten zu erkennen ist, weisen die BST-Filme einen leichten Titan-Überschuss auf. Das Verhältnis von Barium zu Strontium schwankt zwischen 68,75 : 31,25 und 71,75 : 28,25.

4.4. Rasterkraftmikroskopie

Die Rauheit und Oberflächenbeschaffenheit einer Probe kann mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM, atomic force microscope) untersucht werden. Dazu wird eine Messspitze, die auf einem Cantilever sitzt, über die zu untersuchende Fläche bewegt. Abhängig vom gewählten Betriebsmodus befindet sich die Nadel im mechanischen Kontakt (Contact Mode) oder bewegt sich berührungsfrei über der Probe (Non-Contact- und Tapping-Mode). In beiden Fällen wird die Rückwirkung der Probe auf die Nadel mit Hilfe eines Laser-Strahls detektiert und grafisch dargestellt. Während im Contact-Mode die mechanische Auslenkung gemessen wird, wird in den beiden anderen Betriebsmoden der Cantilever mit der Nadel in Schwingung versetzt und die Rückwirkung der Oberfläche auf die

Resonanzfrequenz analysiert. Abbildung 4.7 zeigt die verschiedenen Betriebsarten eines AFMs. Neben der höheren Auflösung im Non-Contact Mode hat dieser auch den Vorteil, dass Proben mit einer rauerer Oberfläche ohne eine Beschädigung sowohl der Probe als auch der Nadel untersucht werden können.

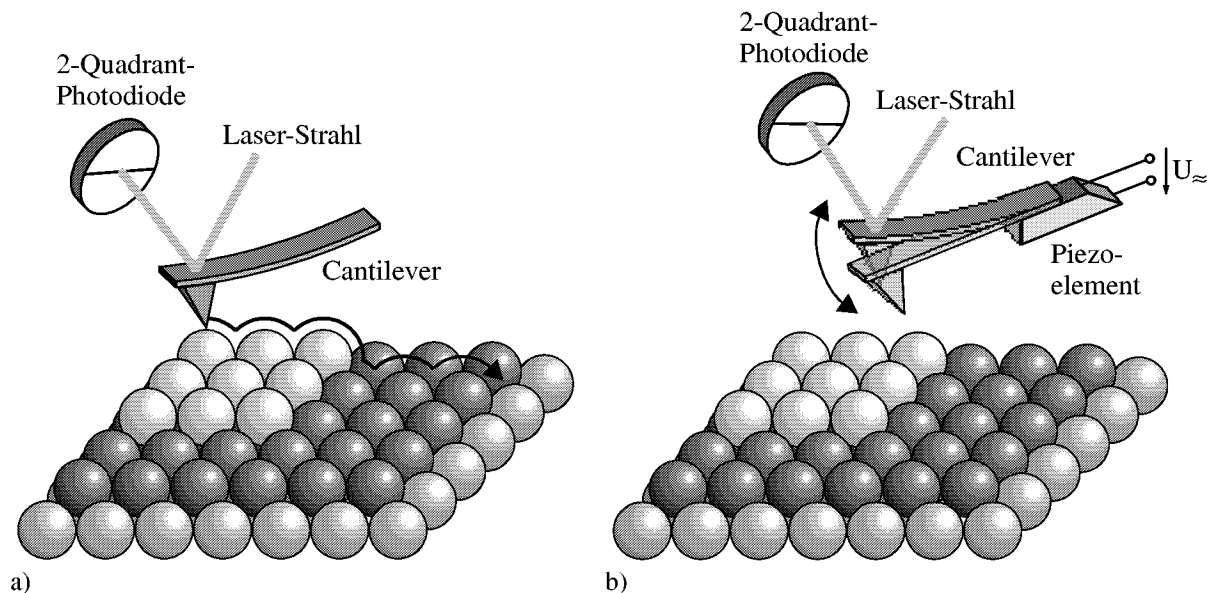


Abbildung 4.7: Prinzip eines Rasterkraftmikroskops. a) Betrieb im Contact Mode. b) Betrieb im Non-Contact- bzw. Tapping Mode [117].

Neben den oben beschriebenen Betriebsmoden des AFM zur Charakterisierung der Oberflächentopografie gibt es noch weitere Einsatzmöglichkeiten des AFM. So ist z.B. die Messung von Oberflächenladungen oder -potentialen (electrostatic scanning force microscopy) sowie die Analyse des piezoelektrischen Verhaltens (piezoresponse mode) möglich. Diese werden detailliert in [117] beschrieben. Für die in Abbildung 4.8 dargestellten AFM-Aufnahmen wurde das Gerät im Non-Contact Mode betrieben.

Die Oberflächen der gesputterten Pt Rück-Elektroden weisen eine mittlere Rauigkeit (root mean square, RMS) zwischen 1,9 und 2,5 nm auf. Für die darauf mit Hilfe des CSD-Verfahrens abgeschiedenen STO-Dünnschichten liegt dieser Wert zwischen 1,3 und 3,2 nm. Die Korngröße liegt in der Größenordnung der Schichtdicke und ist relativ homogen. Diese Ergebnisse decken sich mit denen der Rasterelektronenmikroskopie. Die BST-Proben, für deren Abscheidung das MOCVD-Verfahren verwendet wurde, weisen einen RMS von ungefähr 3,5 nm auf.

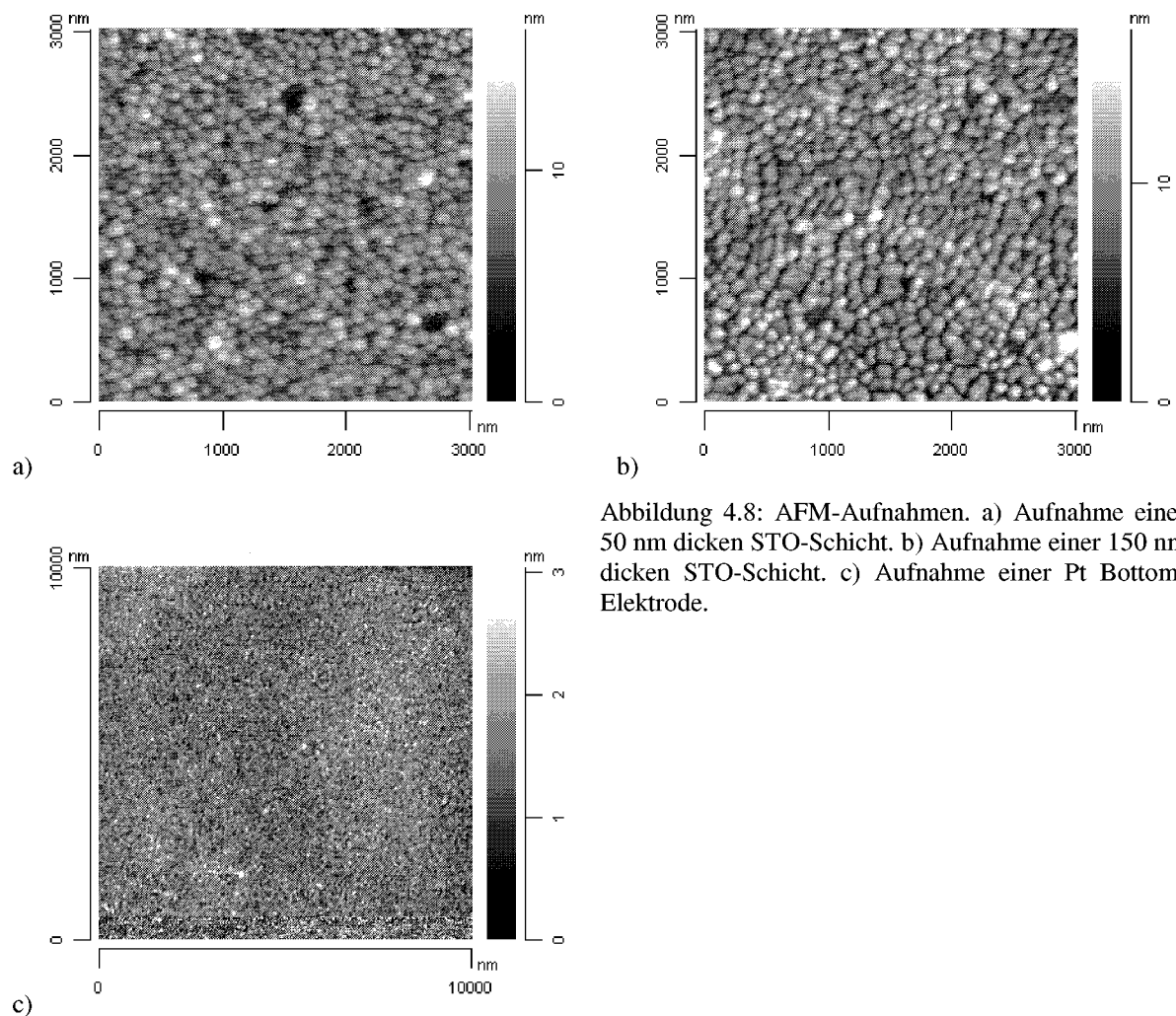


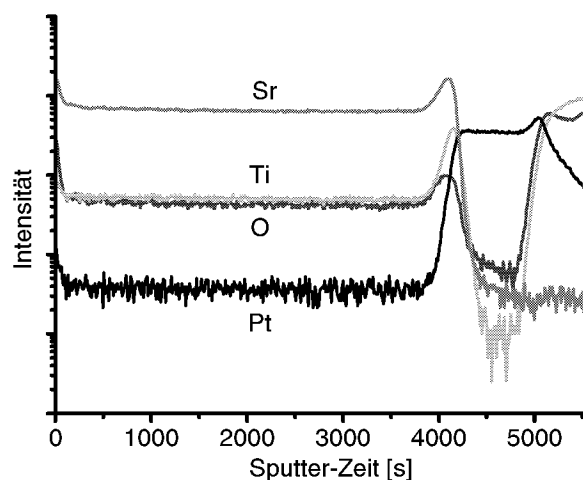
Abbildung 4.8: AFM-Aufnahmen. a) Aufnahme einer 50 nm dicken STO-Schicht. b) Aufnahme einer 150 nm dicken STO-Schicht. c) Aufnahme einer Pt Bottom-Elektrode.

4.5. Sekundärionen-Massenspektroskopie

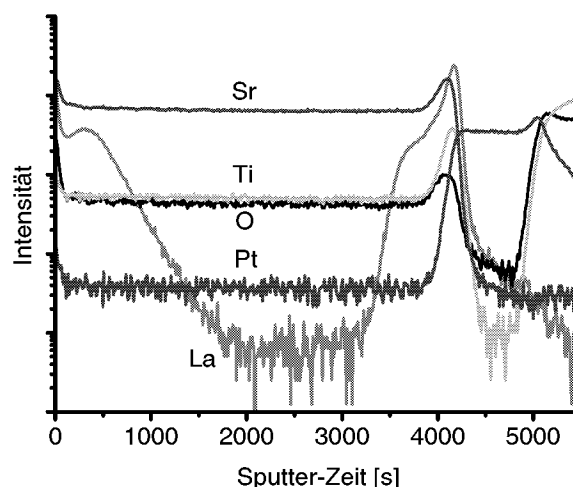
Bei der Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS, secondary ion mass spectrometry) handelt es sich um eine oberflächensensitive Analysemethode zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der chemischen Zusammensetzung eines Festkörpers. Mit einem Primärionenstrahl (Cs, O, Ga oder Ar) werden die Atome an der Oberfläche der Probe zerstäubt. Ein Teil dieser zerstäubten Teilchen ist ionisiert. Diese Sekundärionen werden in einem Massenspektrometer nach ihrer Masse zum Landungsverhältnis getrennt. Aus dem so bestimmten Massenspektrum lässt sich die chemische Zusammensetzung bestimmen. Die zerstäubten Teilchen stammen aus einer Oberflächenschicht von wenigen Monolagen. Durch den Abtrag des Probenmaterials verschiebt sich diese Schicht kontinuierlich in den Festkörper. Der zeitliche Verlauf einer Messung stellt daher ein Konzentrationstiefenprofil dar. Zur quantitativen Auswertung sind Vergleichsmessungen an Standards mit bekannter Konzentration des relevanten Elements nötig.

In Abbildung 4.9 ist das Konzentrationstiefenprofil verschiedener STO-Schichten mit unterschiedlicher Dotierung (Lanthan (La) bzw. Eisen (Fe)) gezeigt. Wie aus den Tiefenprofilen zu sehen ist, kommt es an der Oberfläche der Schicht und an der Grenzfläche STO-Platin zu einer leichten Überhöhung aller Konzentrationen. Dabei handelt es sich um ein

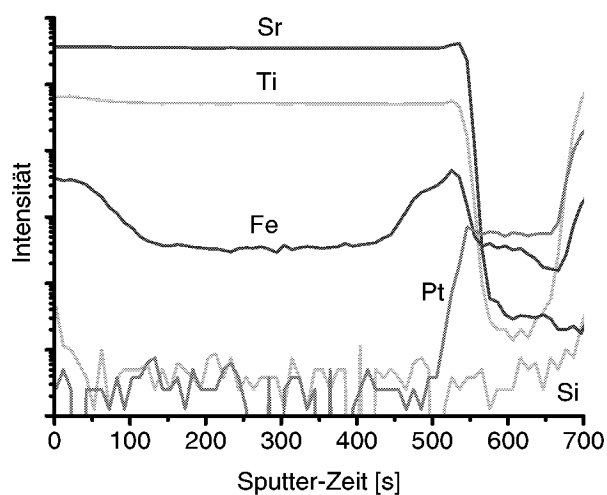
Messartefakt, das an Grenzflächen auftritt. In den Abbildungen 4.9b und c ist die eingestellte inhomogene Dotierung mit La und Fe zu erkennen. Bei der Herstellung dieser Proben mit Hilfe des CSD-Verfahrens, wurden für die ersten und letzten beiden Beschichtungsschritte dotierte Precursorlösungen verwendet. Wie die Tiefenprofile zeigen, ist auch nach der thermischen Behandlung während der Herstellung die Konzentration der Dotierstoffe in den Randschichten wesentlich größer als in den Zwischenschichten. Eine Diffusion der Dotierstoffe in die undotierten Bereiche ist nicht aufzulösen. Dass die abfallende Flanke flacher als die ansteigende Flanke ist, obwohl die unteren (ersten) Beschichtungen einer höheren Temperaturbelastung ausgesetzt waren als die folgenden Schichten, kann auf Verschleppungseffekte beim Sputtern zurückgeführt werden. Die relativ hohe Konzentration von Eisen in den mittleren Schichten der in Abbildung 4.9c gezeigten Probe ist, wie eine Referenzmessung an einer undotierten Schicht gezeigt hat, auf Hintergrundrauschen zurückzuführen.



a)



b)



c)

Abbildung 4.9: SIMS-Tiefenprofile verschieden dotierter CSD-Proben mit einer Dicke von 150 nm. a) Tiefenprofil einer undotierten STO-Probe. b) Tiefenprofil einer STO-Schicht, bei der die ersten und letzten zwei Beschichtungsschritte (von 15) mit einer La dotierten Precursorlösung durchgeführt wurden. c) Ähnliche Schicht wie unter b), allerdings mit Fe Dotierung.

Die Messungen in Abbildung 4.9a und b sind mit einem Cs-Primärionenstrahl durchgeführt worden, während für die Messung 4.9c Sauerstoffionen verwendet wurden. Der Unterschied in der Intensität wie auch in der Sputterzeit ist auf die unterschiedlichen Primärionen und die unterschiedlichen Ionenströme zurückzuführen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die mit dem CSD-Verfahren hergestellten STO-Dünnschichten für alle Dicken ein kolumnares Wachstum aufweisen. Der Durchmesser der Säulen liegt bei der 150 nm dicken Schicht in der Größe der Schichtdicke. Für die dünneren Schichten nimmt der Durchmesser etwas ab. Die SEM-Aufnahmen der Bruchkante lassen keine Porosität erkennen. Die Röntgenbeugungsanalyse zeigt, dass die Schichten eine starke (111) Textur aufweisen. Die Gitterkonstante wurde zu $a \cong 3,9 \text{ \AA}$ bestimmt, was den Werten aus der Literatur entspricht. Die Oberflächen der Schichten weisen eine mittlere Rauigkeit (RMS) zwischen 1,3 und 3,2 nm auf. Die mit Hilfe des MOCVD-Verfahrens hergestellten BST-Proben mit einem nominellen Ba:Sr-Verhältnis von 7:3 haben eine kleinere Korngröße (20 nm) als die STO-Schichten und weisen eine Textur in Richtung (100) auf. Die Gitterkonstante wurde zu $a \cong 3,98 \text{ \AA}$ bestimmt. Die Analyse der Zusammensetzung mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse ergab einen leichten Titan-Überschuss. Das Verhältnis von Ba:Sr schwankt zwischen 68,75:31,25 und 71,75:28,25. Die Oberfläche weist eine mittlere Rauigkeit von 3,5 nm auf und ist damit etwas größer als die der STO-Schichten.

5. Grundlagen des Ladungstransports in elektrokeramischen Dünnschichten unter Gleichspannungsbelastung

Vor allem die elektrischen Eigenschaften der keramischen Materialien machen diese für die Anwendung in der Speichertechnologie sowie bei Sensoren und Aktoren interessant. Neben der hohen relativen Dielektrizitätszahl spielt auch das Verhalten unter Gleichspannungsbelastung eine wichtige Rolle. Aufgrund von Relaxation und Leckstrom kommt es z.B. in den Zellkondensatoren eines DRAMs zu Ladungsverlusten. Um die gespeicherte Information trotz dieser Verluste zu erhalten, muss der Zelleninhalt in regelmäßigen Zeitabständen aufgefrischt werden (refresh). Relaxation und Leckstrom bestimmen die Zeitdauer zwischen zwei Refresh-Zyklen. Die Degradation hingegen bestimmt die Lebensdauer eines Bauteils. Relaxationsverhalten, Leckstrom und Degradation sind somit nicht nur für das physikalische Verständnis wichtig, sondern haben eine entscheidende Bedeutung für die Verwendung keramischer Materialien in elektrischen und elektronischen Bauteilen.

5.1. Stromantwort auf Spannungssprung

Ein sehr einfaches Prinzip zur elektrischen Charakterisierung dielektrischer Dünnschichten stellt die Impedanzanalyse im Zeitbereich da. Dazu wird an die keramische Dünnschicht, die sich als Dielektrikum zwischen zwei Elektroden befindet (Testkondensator), ein Spannungssprung angelegt und der zeitliche Verlauf der Stromantwort aufgezeichnet. Anschließend wird zum Vergleich der Kondensator kurzgeschlossen und der Entladestrom gemessen. Abbildung 5.1 zeigt den prinzipiellen Ablauf dieser Methode.

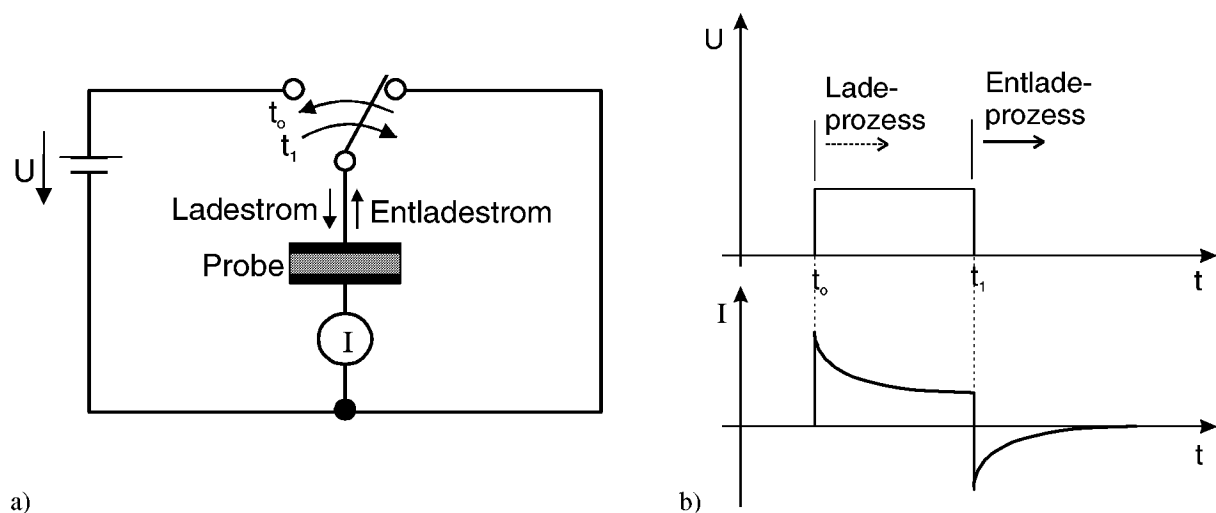


Abbildung 5.1: Prinzip der Impedanzanalyse im Zeitbereich. a) Prinzipschaltbild. b) Verlauf des angelegten Spannungssprungs und die gemessene Stromantwort.

Für die Darstellung der Stromantwort wird häufig die doppellogarithmische Auftragung gewählt. Eine schematisierte und eine reale Messung ist in Abbildung 5.2 gezeigt. Trägt man anstelle der Stromdichte J den Quotienten von Stromdichte und Feldstärke (J/E) an der Ordinate auf, so kann der zeitliche Verlauf der Leitfähigkeit direkt abgelesen werden.

Der zeitliche Verlauf der Stromdichte kann wie in Abbildung 5.2b angedeutet, schematisch in drei Bereiche unterteilt werden. Das Relaxations-, das Leckstrom- und das Degradations-

Regime. Im ersten fällt der Strom kontinuierlich mit der Zeit. In diesem Bereich dominiert die dielektrische Relaxation. Während der Entladestrom immer weiter fällt, bis er nicht mehr zu messen ist, geht der Ladestrom in den zeitlich konstanten Leckstrom über. Dieses Plateau ist stark temperatur- und feldabhängig. Danach setzt die Widerstandsdegradation ein. Der Zeitpunkt τ , zu dem der Strom auf den zehnfachen Wert des Leckstroms angestiegen ist, wird als Lebensdauer bezeichnet.

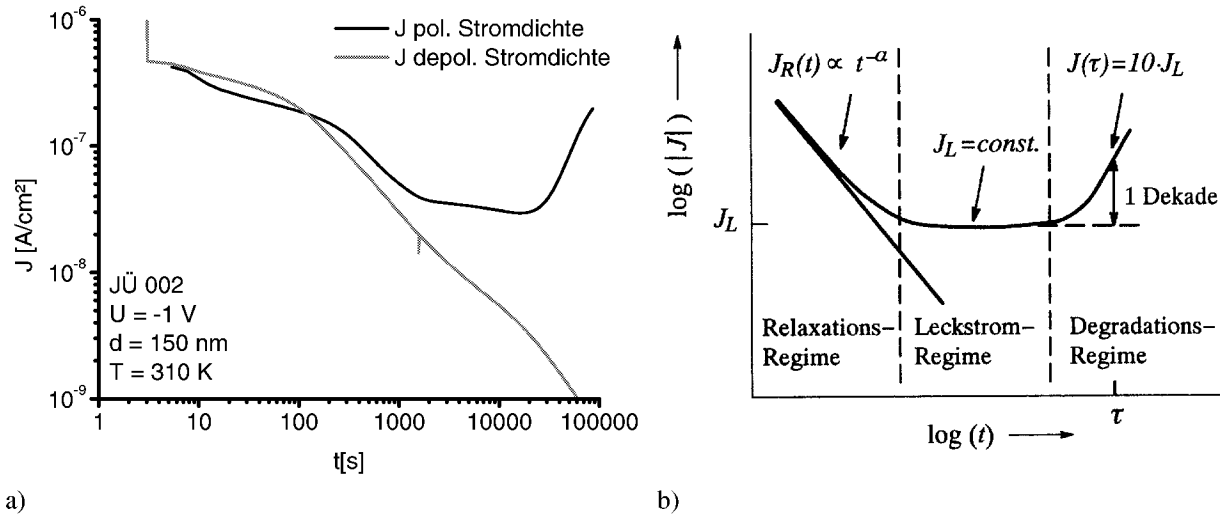


Abbildung 5.2: Stromantwort auf einen Spannungssprung. a) Zeitlicher Verlauf einer realen Strommessung. b) Schematisierter Verlauf der Stromantwort.

5.1.1. Relaxations-Regime

Das zeitliche Verhalten des Ladestroms in diesem Regime, der auch als Relaxationsstrom bezeichnet wird, kann für Dünnschichten durch das empirische Curie- von Schweidler-Gesetz (Gleichung 5.1) beschrieben werden [118].

$$I_R(t) \propto t^{-\alpha} \quad (5.1)$$

Die Werte, die für den Exponenten α gefunden werden, liegen zwischen 0,4 und 1 [119], [120]. Der zeitabhängige Relaxationsstrom ist über die Fourier-Transformation mit den dielektrischen Verlusten gekoppelt [121], [122]. Der Exponent $\alpha-1$ beschreibt daher auch die Dispersion der Suszeptibilität $\chi(\omega)$.

Die während der Relaxation in der Schicht gespeicherte Ladung (das zeitliche Integral von I_R), wird während des Entladevorgangs durch den Depolarisationsstrom I_D zurückgewonnen. Verhält sich die Relaxation linear, wie dies für kleine Felder ($E < 350 \text{ kV/cm}$) in STO-Dünnschichten der Fall ist, ist der zeitliche Verlauf von Polarisations- und Depolarisationsstrom bis auf das Vorzeichen gleich (Gleichung 5.2) [119].

$$I_R(t) = -I_D(t) \quad (5.2)$$

Durch den Vergleich von Polarisations- und Depolarisationsstrom ist eine Trennung des Leckstroms I_L vom transienten Relaxationsstrom I_R möglich.

Elektrisch lässt sich eine dielektrische Dünnschicht durch das in Abbildung 5.3 gezeigte Ersatzschaltbild beschreiben [34], [123]. Das $t^{-\alpha}$ -Verhalten des Relaxationsstromes wird durch die Superposition verteilter Debye-Relaxationen modelliert, die im Ersatzschaltbild durch die

$R_k C_k$ -Glieder repräsentiert werden. Physikalisch lässt sich diesen RC-Gliedern jedoch bisher keine gesicherte Bedeutung zuordnen. Durch einen zu den $R_k C_k$ -Glieder parallel geschalteten Widerstand R_L wird der Leckstrom unter Gleichspannung modelliert. Dieser Widerstand ist im Allgemeinen spannungs- und temperaturabhängig. Die Kapazität C_{HF} bezeichnet die Hochfrequenzkapazität der Dünnschicht. Widerstände, die in Reihe mit der Probe liegen (Leitungswiderstände, Innenwiderstände von Amperemeter und Spannungsquelle) sind im Widerstand R_S zusammengefasst. Da dieser Widerstand deutlich kleiner ist als die anderen Widerstände im Ersatzschaltbild, spielt er nur für die Ladung der Hochfrequenzkapazität C_{HF} eine Rolle und kann daher mit dieser zu einem weiteren RC-Glied zusammengefasst werden.

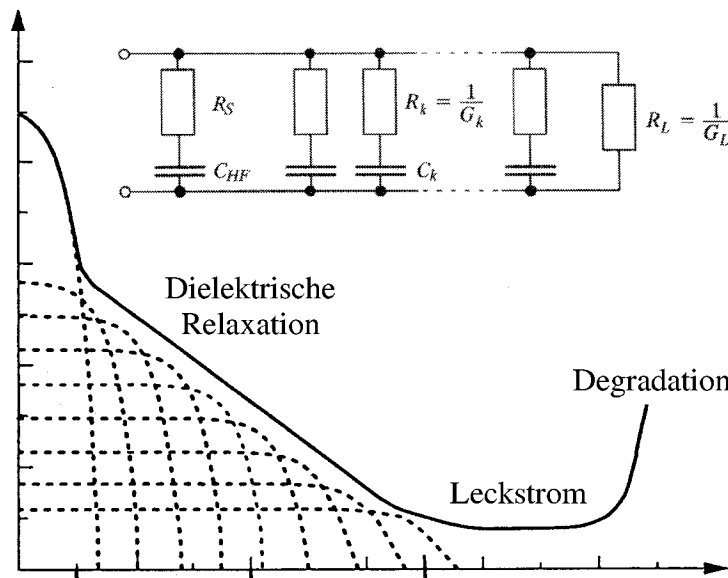


Abbildung 5.3: Elektrisches Ersatzschaltbild einer dielektrischen Dünnschicht und die Superposition der verteilten Debye-Relaxationen zur Modellierung des Curie- von Schweidler-Verhalten.

Ein Abklingen des Relaxationsstroms nach dem Curie- von Schweidler-Gesetz wird in kristallinen wie auch in amorphen Festkörpern beobachtet. Als physikalische Ursache werden drei Modelle diskutiert, das Injektions-Modell, das Vielteilchen-Wechselwirkungs-Modell und das Modell verteilter Relaxationszeiten [119]. In [121] wird detailliert auf die Relaxationsmechanismen eingegangen.

5.1.2. Leckstrom-Regime

An den transienten Relaxationsstrom schließt sich im allgemeinen ein Bereich an, in dem der Strom zeitlich konstant ist. Dieser sogenannte Leckstrom ist von vielen verschiedenen Größen abhängig. So zeigen Messungen, dass der Leckstrom in Titanat-Dünnschichten von der Dünnschicht selbst wie auch von dem Elektrodenmaterial und den Herstellungsbedingungen abhängt [114], [124]-[132]. Daher werden eine ganze Reihe unterschiedlicher Mechanismen als Ursache für den Leckstrom verantwortlich gemacht. Diskutiert werden sowohl Modelle, in denen der Strom durch die Elektrode begrenzt wird, wie es bei der Schottky-Emission der Fall ist, als auch volumenbegrenzte Prozesse wie z.B. raumladungsbegrenzte Ströme [142]. Auf die einzelnen Modelle wird in Kapitel 5.2 detaillierter eingegangen.

Die Temperatur- und Feldabhängigkeit des Leckstroms wird zur elektrischen Charakterisierung von keramischen Dünnschichten verwendet. Zur Visualisierung der Feldabhängigkeit wird im Allgemeinen die doppellogarithmische Darstellung gewählt. In Abbildung 5.4 ist diese sogenannte „Kennlinie“ bei verschiedenen Temperaturen für eine undotierte

Strontiumtitanat-Probe mit Pt-Elektroden gezeigt. Für kleine Feldstärken steigt die Leckstromdichte linear mit dem angelegten Feld an (die Steigung in der doppellogarithmischen Darstellung beträgt ca. 1). Bei höheren Feldstärken steigt die Leckstromdichte überproportional an. Die Temperaturabhängigkeit gewinnt man durch einen Schnitt bei einer konstanten Feldstärke (wie angedeutet). Bei dieser wird der Logarithmus der Leckstromdichte ($\log(J_L)$) über dem Kehrwert der Temperatur ($1/T$) aufgetragen.

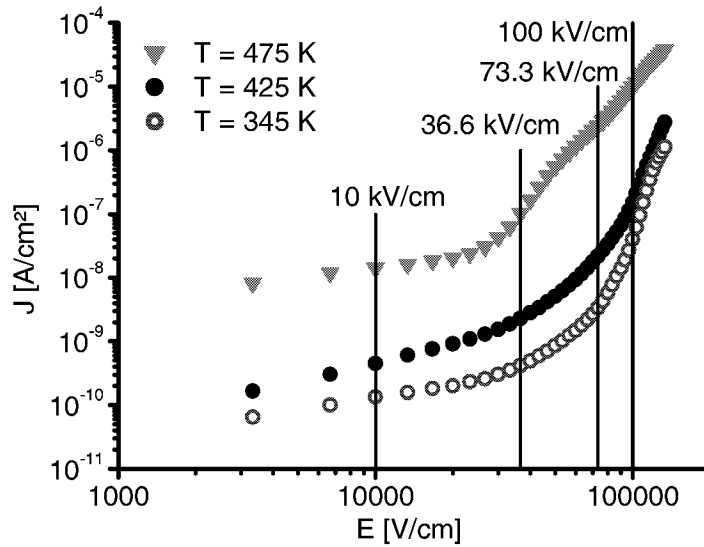


Abbildung 5.4: Kennlinie einer undotierten STO-Probe mit einer Schichtdicke von $d = 150$ nm. Durch einen Schnitt bei konstanter Feldstärke (angedeutet durch die senkrechten dünnen Linien) lässt sich die Temperaturabhängigkeit bestimmen.

Bei hohen Feldstärken oder Temperaturen kann es vorkommen, dass die Degradation der Schicht einsetzt, bevor der Relaxationsstrom abgeklungen ist. In diesem Fall wird der wahre Leckstrom nicht erreicht. Darüber hinaus ist die Zeit, zu der sich ein konstanter Leckstrom einstellt, stark temperatur- und feldabhängig. Dies macht vor allem die Messungen bei niedrigen Temperaturen sehr zeitaufwendig.

5.1.3. Degradations Regime

Wird eine dielektrische Titanat-Dünnschicht über längere Zeit mit einer konstanten Spannung belastet, kommt es zur Widerstandsdegradation. In diesem Bereich steigt der Strom mit der Zeit langsam an. Bei diesem Prozess handelt es sich nicht um ein Durchschlagphänomen, auch wenn die erhöhte Stromdichte in der Schicht oft zu einem thermischen Durchschlag führt. Da die Widerstandsdegradation ein weitgehend irreversibler Prozess ist und sich auch auf den Depolarisationsstrom auswirkt, ist die oben erwähnte Auswertung des Depolarisationsstromes nur sinnvoll, wenn die Degradation noch nicht eingesetzt hat. Das Einsetzen der Degradation ist stark temperaturabhängig [134] und bestimmt die Lebensdauer einer Dünnschicht. Dabei ist die Lebensdauer als der Zeitpunkt definiert, zu dem der Ladestrom auf den zehnfachen Wert des stationären Wertes J_L angestiegen ist (Abbildung 5.2b). Messungen legen nahe, dass es sich bei der Widerstandsdegradation um einen thermisch aktivierten Prozess handelt, der durch die Gleichung 5.3 beschrieben werden kann.

$$\tau \sim \exp\left(\frac{W_{\text{degr}}}{kT}\right) \quad (5.3)$$

Dabei beschreibt τ die Lebensdauer, W_{degr} die Aktivierungsenergie der Degradation, k die Boltzmannkonstante und T die Temperatur. Für BST-Dünnschichten wurden Aktivierungs-

energien im Bereich von $W_{\text{degr}} = 0,92$ bis $1,63$ eV gefunden [34], [135], [136]. Neben der Temperatur- und Feldabhängigkeit ist die Degradation in keramischen Dünnschichten auch vom Elektrodenmaterial der Kathode und der Korngröße der Schicht abhängig [34]. Im Gegensatz zu den Bulk-Keramiken und Einkristallen, bei denen die Mechanismen der Degradation gut verstanden sind [137]-[139], werden die Modelle für die Dünnschichten noch diskutiert [34], [140].

5.2. Leitungsmechanismen

Wie schon in den früheren Kapiteln erwähnt, sind die Leckströme in dielektrischen Dünnschichten von vielen verschiedenen Faktoren abhängig. Dementsprechend sind auch die Mechanismen, die dem Ladungstransport zugrunde liegen können, sehr unterschiedlich. Die Leitungsmechanismen werden in zwei Gruppen unterteilt, bei denen die Leitfähigkeit entweder durch das Volumen (die Schicht) oder die Grenzfläche Elektrode-Keramik begrenzt wird. Im Folgenden werden die verschiedenen Modelle vorgestellt. Detailliertere Beschreibungen sowie die Herleitung der einzelnen Theorien finden sich in [141]-[143]. Eine Übersichtstabelle findet sich am Ende dieses Kapitels (Tabelle 5.1).

5.2.1. Volumenbegrenzter Ladungstransport

Um einen volumenbegrenzten Ladungstransport handelt es sich, wenn die Leitfähigkeit durch die Eigenschaften des Dielektrikums bestimmt wird. Neben der elektronischen Leitfähigkeit (Elektronen und Löcher) können in Oxiden auch die vorhandenen elektrisch geladenen Defekte (intrinsische wie extrinsische) zur Gesamtleitfähigkeit beitragen.

Ionische Leitfähigkeit

Die ionische Leitfähigkeit wird durch einen Diffusionstransport von Leerstellen getragen. Die Konzentration von ionischen Defekten in undotierten Perowskiten ist im Wesentlichen durch das Schottky-Gleichgewicht bestimmt. Abweichungen lassen sich durch gezielte Dotierung oder durch den Sauerstoffpartialdruck während der Herstellung einstellen. Die Beweglichkeit der ionischen Ladungsträger wird durch die Einstein-Relation (Gleichung 5.4) beschrieben.

$$\mu(T) = \frac{ze_0}{kT} D_0 \exp\left(\frac{-W_A}{kT}\right) \quad (5.4)$$

Hierbei bezeichnet μ die Beweglichkeit des Ions, z die Wertigkeit, e_0 die Elementarladung, D_0 die Diffusionskonstante, W_A die Aktivierungsenergie für die Diffusion, k die Boltzmannkonstante und T die Temperatur.

Von den ionischen Defekten tragen nur die Sauerstoffleerstellen zur Gesamtleitfähigkeit bei. Andere Ionen wie z.B. die intrinsischen Kationenleerstellen und die extrinsischen Akzeptoren und Donatoren können aufgrund ihrer geringen Beweglichkeit vernachlässigt werden [144]. Für die Aktivierungsenergie des Sauerstoffleerstellen-Transportes werden Werte zwischen $0,86$ und $1,1$ eV gefunden [145]-[149] und für die Beweglichkeit der Sauerstoffleerstellen werden Werte im Bereich zwischen $3 \cdot 10^{-9}$ und $5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für eine Temperatur von 510 K angegeben [145], [146], [147].

Der Strom berechnet sich dann nach der Gleichung 5.5.

$$J = e_0 [N] \mu E + e_0 \frac{d[N]}{dx} D_0 \quad (5.5)$$

[N] ist die Konzentration der Leerstellen, μ die Beweglichkeit, D_0 die Diffusionskonstante und E das elektrische Feld.

Ist ein Sauerstoffaustausch über die Elektroden nicht möglich, wie dies z.B. bei Pt der Fall sein kann, handelt es sich beim ionischen Ladungstransport um einen transienten Vorgang, der mit der Zeit abklingt. Im weiteren Verlauf wird die ionische Leitfähigkeit nicht weiter berücksichtigt.

Bandleitung

Die elektronische Leitfähigkeit in Isolatoren, kann unter gewissen Voraussetzungen durch das für Halbleiter entwickelte Bändermodell beschrieben werden [143]. Für eine Temperatur von $T = 0 \text{ K}$ sind alle Zustände des Valenzbandes mit Elektronen besetzt und alle Zustände des Leitungsbandes sind leer. Nimmt die Temperatur Werte größer 0 K an, gelangen Elektronen aufgrund ihrer thermischen Anregung aus dem Valenz- in das Leitungsband (Abbildung 5.5). Diese Elektronen hinterlassen im Valenzband unbesetzte Energiezustände, die auch als Defektelektronen bzw. Löcher bezeichnet werden. Sowohl die Elektronen wie auch die Löcher sind beweglich und führen unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes zu einem Strom.

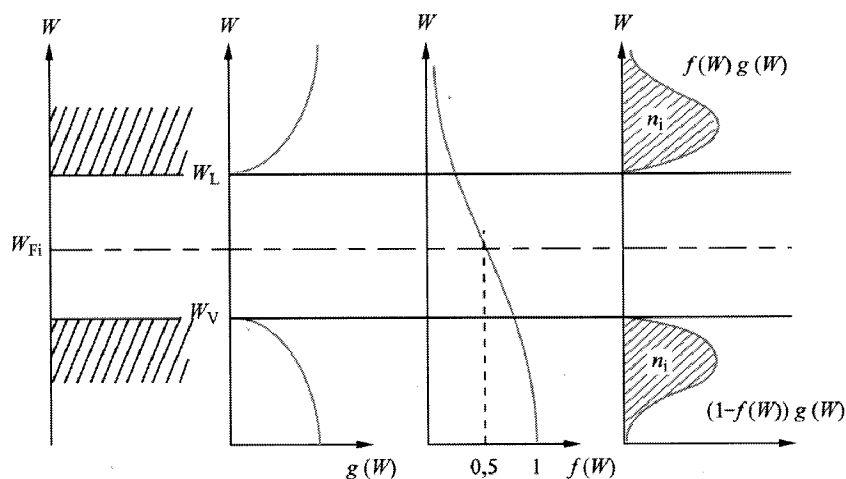


Abbildung 5.5: Besetzung der Energiezustände im Valenz- und Leitungsband bei Eigenleitung. Sie ist durch das Produkt der Zustandsdichte $g(W)$ mit der Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion $f(W)$ bzw. mit $(1-f(W))$ gegeben [150].

Abbildung 5.5 zeigt die Bänder (Leitungsband W_L , Valenzband W_V) eines Halbleiters und deren Besetzung für eine Temperatur $T > 0 \text{ K}$. Die Funktion $g(W)$ gibt die Zustandsdichte der im Leitungs- und Valenzband besetzbaren Zustände an. $f(W)$ ist die Fermi-Dirac-Verteilung, die die Wahrscheinlichkeit für die Besetzung des Energieniveaus W angibt. Für eine Temperatur von $T = 0 \text{ K}$ nimmt sie für Energien unterhalb der Fermi-Energie ($W < W_{Fi}$) den Wert 1 an und für Energien oberhalb der Fermi-Energie den Wert 0. Wird die Zustandsdichte $g(W)$ mit $f(W)$ bzw. $(1-f(W))$ multipliziert, so ergeben sich die besetzten Zustände im Leitungs- und Valenzband, die zur elektronischen Leitung beitragen.

Während es für ideale Isolatoren keine Zustände in der Bandlücke gibt, enthalten reale Isolatoren Verunreinigungen - gewollt oder ungewollt - die zu Zuständen in der Bandlücke

führen. Diese Defekte werden abhängig von ihrer Relativladung als Donator oder Akzeptor bezeichnet. Die Energie, um Elektronen aus dem Donator-Niveau ins Leitungsband oder Löcher aus dem Akzeptor-Niveau ins Valenzband anzuregen, ist wesentlich kleiner als die eines Band-Band-Übergangs. Die Leitfähigkeit σ des „Isolators“ (Halbleiter mit großem Bandabstand) hängt somit auch von den vorhandenen Defekten ab. Sie berechnet sich nach der Gleichung 5.6.

$$\sigma = e_0 (n\mu_n + p\mu_p) \quad (5.6)$$

n ist die Volumenkonzentration der Elektronen im Leitungsband, p die Anzahl der Löcher im Valenzband und μ_n und μ_p repräsentieren die Beweglichkeit der Elektronen bzw. Löcher.

Hopping- und Polaronen-Leitung

Ist der Wert für die Beweglichkeit von elektronischen Ladungsträgern (Löcher und Elektronen) kleiner als $0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, so kann die Leitfähigkeit im Isolator nicht mehr durch das Bändermodell beschrieben werden, da die Wechselwirkung zwischen Phononen und Elektronen bzw. Löchern nicht mehr als kleine Störung angesehen werden kann [143]. Aufgrund dieser Wechselwirkung bleiben die Ladungsträger längere Zeit an einem Gitterplatz lokalisiert. Zwischen zwei benachbarten Gitterplätzen, an denen sich der Ladungsträger aufhalten kann, existiert eine Potentialbarriere. Durch thermische Stöße kann diese überwunden werden (Hopping-Prozess). In einem stark polarisierbaren Gitter wie dem Perowskit, kann die Wechselwirkung zwischen einem langsamen Elektron und dem Gitter so stark werden, dass das Elektron eine Polarisierung des Gitters verursacht. Diese wirkt auf das Elektron zurück und verringert dessen Energie. Die Kombination aus Elektron und begleitendem Polarisationszustand wird als Polaron bezeichnet. Abhängig von der Ausdehnung der Gitterstörung im Vergleich zur Gitterkonstanten werden diese in große bzw. kleine Polaronen unterteilt. Dies führt ebenfalls zu einer kleinen Beweglichkeit.

Mott-/Fröhlich-Modell

Das Mott-/Fröhlich-Modell beschreibt stark defektbehaftete Isolatoren mit Hilfe von unscharfen Bandkanten. Wie in Abbildung 5.6 dargestellt sind dem Leitungs- und Valenzband lokalisierte Niveaus hoher Dichte vorgelagert. In den so definierten Quasi-Bändern gelten ähnliche Überlegungen wie im Bändermodell.

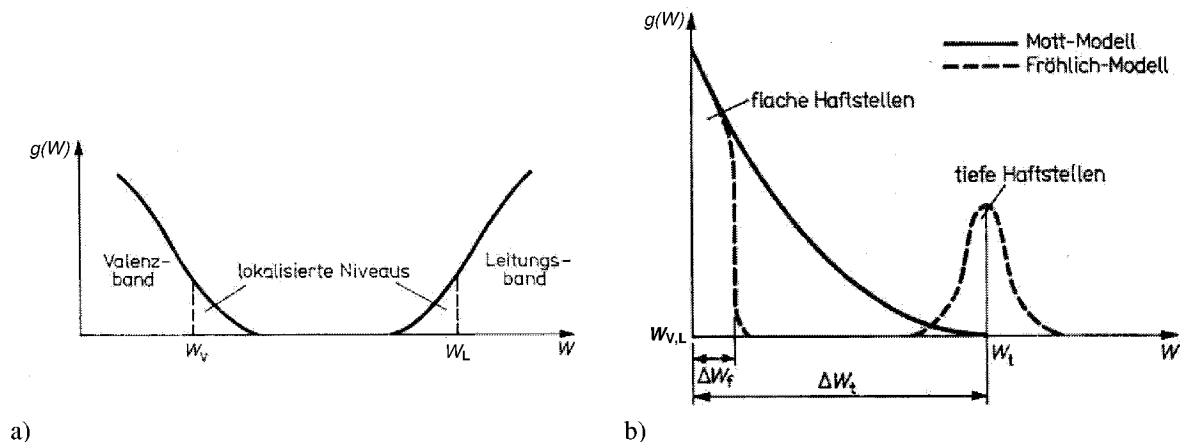


Abbildung 5.6: a) Schematische Darstellung der Zustandsdichte in Abhängigkeit von der Energie für unscharfe Bandkanten. b) Unterschied zwischen flachen und tiefen Störstellen [143].

Die lokalisierten Zustände können bezüglich ihrer Lage zum Band eingeteilt werden (Ungleichung 5.7). Steht eine hinreichend große Anzahl von Störstellen zur Verfügung so ergibt sich für die Besetzung der einzelnen Zustände die Ungleichung 5.8.

$$kT_e \ll \Delta W_f \ll \Delta W_t \quad (5.7)$$

$$n_L \ll n_f \ll n_t \quad (5.8)$$

Dabei bezeichnet T_e die Elektronentemperatur, ΔW_f die Energiebreite der flachen Störstellen, ΔW_t den Abstand der tiefen Störstellen zur Leitungsbandkante W_L , n_L die Elektronenkonzentration im Leitungsband, n_f die Elektronenkonzentration in den flachen Haftstellen und n_t die in den tiefen Haftstellen.

Für das thermische Gleichgewicht lässt sich die Beziehung zwischen n_L und n_t durch die Gleichung 5.9 beschreiben, aus der sich die Leitfähigkeit σ (Gleichung 5.10) ergibt.

$$n_L = n_t \gamma \exp\left(-\frac{\Delta W_t}{2kT}\right) \quad (5.9)$$

$$\sigma = n_L e_0 \mu = n_t e_0 \mu \gamma \exp\left(-\frac{\Delta W_t}{2kT}\right) \quad (5.10)$$

γ ist das Verhältnis der Zustandsdichte im Bereich nahe der Leitungsbandkante zu der Zustandsdichte der tiefen Störstellen, μ ist die Beweglichkeit der Elektronen im Leitungsband und e_0 ist die Elementarladung.

Herrschen jedoch hohe elektrische Felder, ist die Elektronentemperatur T_e und die Gittertemperatur T nicht mehr gleich. In diesem Fall geben die Elektronen Energie an das Gitter ab. Dies geschieht entweder in Form von inelastischen Stößen zwischen Leitungsbandelektronen und Phononen oder durch Phononenemission verbunden mit dem Übergang von Elektronen zwischen verschiedenen, voneinander isolierten Zuständen. Da die Übergänge zu tieferen Zuständen sehr unwahrscheinlich sind, impliziert Ungleichung 5.8, dass die Phononenemission zusammen mit dem Elektronenübergang zwischen verschiedenen flachen Zuständen die Hauptverantwortlichen für die Energieübertragung sind. Die Feldabhängigkeit der Leitfähigkeit wird durch die Gleichung 5.11 beschrieben, deren Gültigkeit sich jedoch auf Feldstärken kleiner E_C beschränkt. Die ausführliche Herleitung findet sich in [142].

$$\sigma = n_t e_0 \mu \gamma \exp\left(-\frac{\Delta W_t}{2kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta W_t}{2\Delta W_f} \cdot \frac{E^2}{E_C^2}\right) \quad (5.11)$$

E_C bezeichnet dabei die kritische Feldstärke bis zu der die Gleichung ihre Gültigkeit behält und E die angelegte Feldstärke.

Poole-Frenkel

Bei hohen elektrischen Feldstärken im Dielektrikum kann es durch die Veränderung des Potentials zu einem feldabhängigen Anstieg der thermischen Befreiung von Ladungsträgern aus Störstellen kommen. Abhängig von der elektrischen Feldstärke ändert sich, wie in

Abbildung 5.7 für den eindimensionalen Fall gezeigt, die Barrierenhöhe, die ein Elektron überwinden muss, um seinen an eine Störstelle gebundenen Zustand zu verlassen.

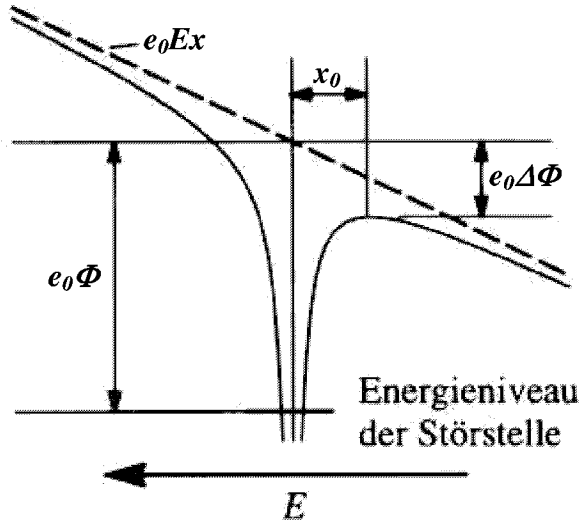


Abbildung 5.7: Energieband-Diagramm zur Verdeutlichung der feldabhängigen Absenkung der Austrittsarbeit für ein an eine Störstelle gebundenes Elektron. Ohne äußeres Feld beträgt die Austrittsarbeit für ein Elektron $e_0\Phi$. Diese wird durch ein äußeres Feld um $e_0\Delta\Phi$ abgesenkt.

Aufgrund der Absenkung erhöht sich die Anzahl der ungebundenen Elektronen, die zur elektrischen Leitung beitragen. Die Absenkung der Barriere berechnet sich nach Gleichung 5.12.

$$\Delta\Phi = \sqrt{\frac{e_0 E}{\pi \epsilon_r \epsilon_0}} \quad (5.12)$$

Nimmt man an, dass die Fermienergie in der Mitte zwischen dem Störstellen-Niveau und der Leitungsbandkante liegt, so sind die aufgrund der thermischen Ionisation von Störstellen im Leitungsband befindlichen Elektronen im feldfreien Zustand proportional zu $\exp(-e_0\Phi/2kT)$. Wird ein elektrisches Feld angelegt, ergibt sich die in Gleichung 5.13 beschriebene Feldabhängigkeit der Leitfähigkeit.

$$\sigma = \sigma_{sta}(T) \cdot \exp\left(-\frac{e_0 \cdot (\Phi - \Delta\Phi)}{2kT}\right) \quad (5.13)$$

Dabei bezeichnet Φ die Austrittsarbeit, die ein Elektron ohne angelegtes elektrisches Feld überwinden muss, um seinen an die Störstelle gebundenen Zustand zu verlassen. σ_{sta} ist die Sättigungsleitfähigkeit, die ohne das Einfangen von Ladungsträgern durch Störstellen vorliegen würde.

In Si_3N_4 [141], [151], und SiO [152] wurde der Poole-Frenkel-Effekt als dominanter Ladungstransport beobachtet.

Raumladungsbegrenzte Ströme

Werden in ein Dielektrikum Ladungsträger injiziert, ist dieser nicht länger neutral und es baut sich eine Raumladung auf. Diese Raumladung kann die weitere Injektion von Ladungsträgern beschränken und somit den Stromtransport begrenzen. Basierend auf der Kontinuitätsgleichung (Gleichung 5.14) und der Poisson-Gleichung (Gleichung 5.15) kann die Stromdichte im Dielektrikum bestimmt werden.

$$J = J_n + J_p = e_0 (n\mu_n + p\mu_p)E = konst. \quad (5.14)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \nabla \cdot (\epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}) = \rho \quad (5.15)$$

J_n und J_p bezeichnen dabei den Elektronen- bzw. Löcherstrom, n und p die Elektronen- bzw. Löcherkonzentration, μ_n und μ_p die Beweglichkeiten von Elektronen und Löchern, E die elektrische Feldstärke, D die elektrische Verschiebungsdichte, ϵ_r die relative Dielektrizitätszahl und ρ die Raumladungsdichte.

Geht man von einem idealen Isolator ohne Störstellen und ohne thermisch erzeugte, intrinsische Ladungsträger aus, in den nur Elektronen injiziert werden (in Gleichung 5.14 ist dann $J_p = 0$), so vereinfacht sich die Poisson-Gleichung für den eindimensionalen Fall zu Gleichung 5.16.

$$\frac{\partial E}{\partial x} = -\frac{ne_0}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (5.16)$$

Die Auflösung dieser Gleichungen führt zu einer nichtlinearen Differentialgleichung für die elektrische Feldstärke E . Um diese Differentialgleichung zu lösen, werden ohmsche Kontakte zwischen den Elektroden und dem Isolator angenommen. Mathematisch werden ohmsche Kontakte durch ein verschwindendes elektrisches Feld ($E = 0$) an der Elektroden-Isolator-Grenzfläche beschrieben. Die Elektroden haben aufgrund dieser Annahme keinen Einfluss auf die Größe des fließenden Stroms, der somit nur durch die Volumeneigenschaften des Isolators begrenzt wird. Einsetzen von Gleichung 5.14 in Gleichung 5.16 und das Lösen der Differentialgleichung unter der Randbedingung $E = 0$ an der Kathode ergibt die Ortsabhängigkeit der elektrischen Feldstärke (Gleichung 5.17).

$$E(x) = \sqrt{\frac{2Jx}{\epsilon_0 \epsilon_r \mu_n}} \quad (5.17)$$

Hierbei bezeichnet x die Entfernung von der Kathode. Durch die Integration der Feldstärke E über der Dicke d des Dielektrikums erhält man den Zusammenhang zwischen der angelegten Spannung U und der Stromdichte J (Gleichung 5.18). Diese Gleichung wird als Mott und Gurney's quadratisches Gesetz oder auch als Child's Gesetz für Festkörper bezeichnet.

$$J = \frac{9\epsilon_0 \epsilon_r \mu_n U^2}{8d^3} \quad (5.18)$$

Das Child's Gesetz stellt die obere Grenze für die Stromdichte im Isolator dar. Die untere Grenze für einen realen Isolator mit Störstellen und thermisch generierten Ladungsträgern ergibt sich aus dem Ohmschen Gesetz (Gleichung 5.19). Die dritte Grenze stellt die Spannung U_{TFL} dar, die über dem Isolator abfällt, wenn alle Störstellen gefüllt sind (TFL aus dem Englischen: traps filled limit). Diese ergibt sich aus der Poisson-Gleichung und berechnet sich nach Gleichung 5.20.

$$J = n_L e_0 \mu_n E \quad (5.19)$$

$$U_{TFL} = \frac{e_0 d^2 N_t}{2 \epsilon_0 \epsilon_r} \quad (5.20)$$

Dabei ist n_L die Dichte der thermisch generierten Elektronen im Leitungsband des neutralen Isolators, N_t die Dichte der im Isolator vorhandenen Störstellen.

Diese drei Grenzfälle bilden das „Lampert-Dreieck“, das in Abbildung 5.8 dargestellt ist. Für Isolatoren, deren Störstellen eine Verteilung von Energiebarrieren aufweisen, können die J-U-Kennlinien in den Grenzen des Lampert-Dreiecks nahezu jeden beliebigen Verlauf annehmen.

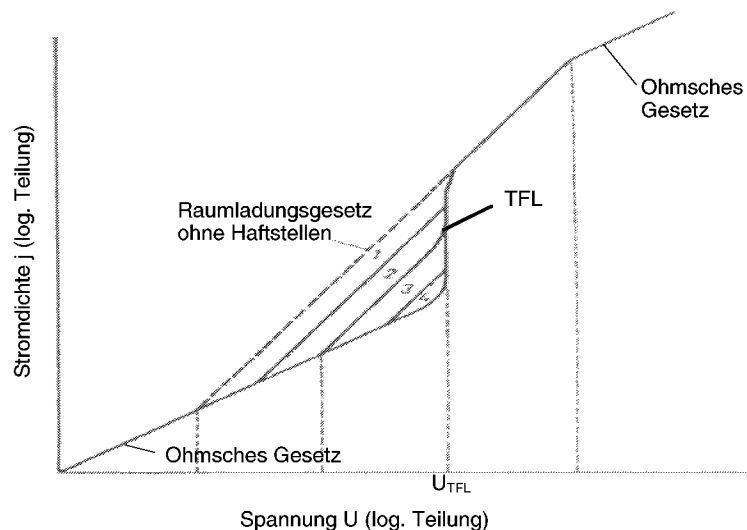


Abbildung 5.8: Das Lampert-Dreieck legt die Grenzen für die Stromdichte-Spannungs-Kennlinie (J-U-Kennlinie) für raumladungsbegrenzte Ströme in Isolatoren mit Störstellen fest [153]. Eingezeichnet ist der Verlauf für verschiedene Störstellen mit diskretem Energieniveau.

5.2.2. Elektrodenbegrenzter Ladungstransport

Bewegen sich die an der Elektrode injizierten elektronischen Ladungsträger ohne Streuung von der einen zur anderen Elektrode, d.h. die freie Weglänge ist größer als die Schichtdicke, dann geht die volumenbegrenzte Leitfähigkeit in die elektrodenbegrenzte Leitfähigkeit über. Der elektrodenbegrenzte Ladungstransport stellt somit den Grenzfall für eine unendlich große Beweglichkeit μ dar. Ist die Beweglichkeit der Ladungsträger ausreichend hoch, ist der elektrodenbegrenzte Strom eine gute Näherung. Beim elektrodenbegrenzten Ladungstransport ist für Elektronen die Grenzfläche Kathode-Dielektrikum, für Löcher die Anode-Dielektrikum von Bedeutung. Im weiteren Verlauf wird nur die Injektion von Elektronen aus der Kathode betrachtet, da die Injektion von Löchern aus der Anode analog behandelt werden kann.

Tunnel-Prozesse

Das Tunneln ist ein quantenmechanischer Effekt, bei dem ein Teilchen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit einen Potentialwall durchdringen kann, ohne dass seine Energie im klassischen Sinne ausreichen würde, diesen zu überwinden. Dabei ist die Tunnelwahrscheinlichkeit stark von der Dicke und der Höhe des Potentialwalls abhängig. Aufgrund dieses Effekts können bei sehr dünnen isolierenden Schichten (Potentialbarrieren) Elektronen direkt von der Kathode zur Anode tunneln, ohne das Leitungsband des Dielektrikums zu besetzen. Die Schichtdicke, bis zu der das direkte Durchtunneln der Schicht möglich ist, hängt von der Barrierenhöhe und der angelegten Spannung ab. Bei Schichten über 3 nm ist diese Art von Ladungstransport im Allgemeinen vernachlässigbar [141]. Sind die Schichten dicker,

können Elektronen bei entsprechend hohen elektrischen Feldstärken von der Metalloberfläche in das Leitungsband des Dielektrikums tunneln. Die sogenannte Feld-Emission oder auch Fowler-Nordheim Emission wurde ursprünglich von Fowler und Nordheim an einem Metall-Vakuum-Übergang beschrieben. Erweiterungen der Theorie berücksichtigen auch die Emission von Elektronen in das Leitungsband eines Dielektrikums. Die durch die Feld-Emission verursachte Stromdichte hängt von der Tunnelwahrscheinlichkeit, der Zahl der Elektronen mit ausreichender Energie an der Metalloberfläche und der Barrierenform ab. Unter der vereinfachten Annahme einer dreieckigen Barriere ($E = \text{konstant}$, Abbildung 5.9) und der Bedingung dass $U \gg \Phi_B$ ist, berechnet sich die Stromdichte für $T = 0 \text{ K}$ aus Gleichung 5.21 [142].

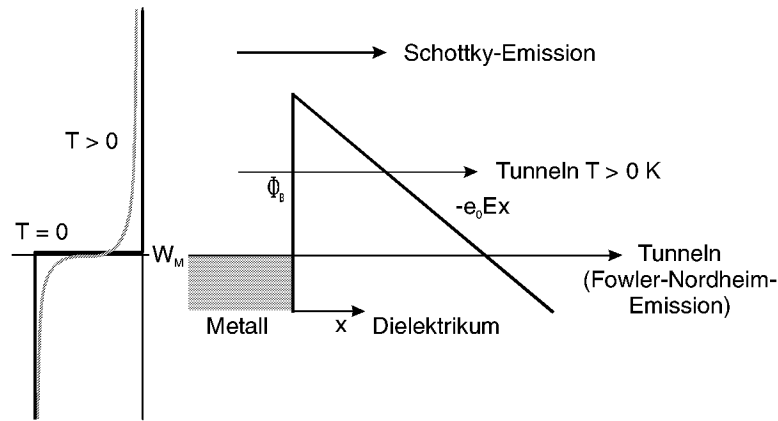


Abbildung 5.9: Vereinfachte Barriereförmung zur Berechnung der Fowler-Nordheim Emission. Dabei ist Φ_B die Barrierenhöhe, $W(x)$ die Leitungsbandkante unter dem Einfluss eines elektrischen Feld und x die Entfernung von der Grenzfläche Metall-Dielektrikum.

$$J(T=0K) = \frac{e_0^2}{8\pi h \Phi_B} \cdot E^2 \cdot \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2m^*}(e_0\Phi_B)^{\frac{3}{2}}}{3he_0E}\right) \quad (5.21)$$

Φ_B bezeichnet die Höhe der zu durchtunnelnden Barriere, m^* die effektive Masse und h das Planck'sche Wirkungsquantum.

Wird die Änderung der Potentialbarriere aufgrund von Spiegelkräften, die von den emittierten Elektronen herrühren, berücksichtigt, erweitert sich die Gleichung um Korrekturterme, die elliptische Integrale enthalten [142].

Für den Fall, dass die Temperatur $T > 0 \text{ K}$ ist, gibt es Elektronen, deren Energie größer als die Fermienergie sind. Da die Barrierendicke zu größeren Energien abnimmt, nimmt zwar die Tunnelwahrscheinlichkeit zu, aber die Konzentration der Elektronen gemäß der Fermi-Dirac-Verteilung nimmt stark ab, so dass die Korrekturfaktoren im allgemeinen klein sind. Die Temperaturabhängigkeit der Feld-Emission lässt sich durch die Gleichung 5.22 beschreiben [154].

$$J(T) = J(T=0K) \cdot \frac{\pi k T / c}{\sin(\pi k T / c)} \quad (5.22)$$

mit

$$c = \frac{he_0E}{4\pi\sqrt{2m^*e_0\Phi_B}t(\Delta\Phi_B/\Phi_B)} \quad (5.23)$$

$t(\Delta\Phi_B/\Phi_B)$ beschreibt dabei eine Funktion die elliptische Integrale enthält. Sie ist wie die für Gleichung 5.21 erwähnten Korrekturterme tabelliert [142]. Da die Temperaturabhängigkeit jedoch sehr schwach ist, wird das Tunneln in den meisten Fällen als ein temperaturunabhängiger Prozess beschrieben.

Detailliertere Ausführungen zur Feld-Emission sind in [142], [154] und [156] zu finden.

Schottky-Emission

Neben dem oben beschriebenen Tunneln von Elektronen durch die Barriere, gibt es bei endlichen Temperaturen immer einige Elektronen, die ausreichende Energien besitzen, um die Barriere an der Grenzfläche Elektrode-Dielektrikum zu überwinden. Der durch die thermische Emission von Elektronen verursachte Strom ist abhängig von der Barrierenhöhe Φ_B und der relativen Dielektrizitätskonstanten ϵ_r . Wird bei der thermischen Emission die Barrierenabsenkung aufgrund von Spiegelkräften berücksichtigt, so spricht man von der Schottky-Emission. Abbildung 5.10 zeigt den Verlauf der potentiellen Energie an der Grenzfläche Metall-Dielektrikum.

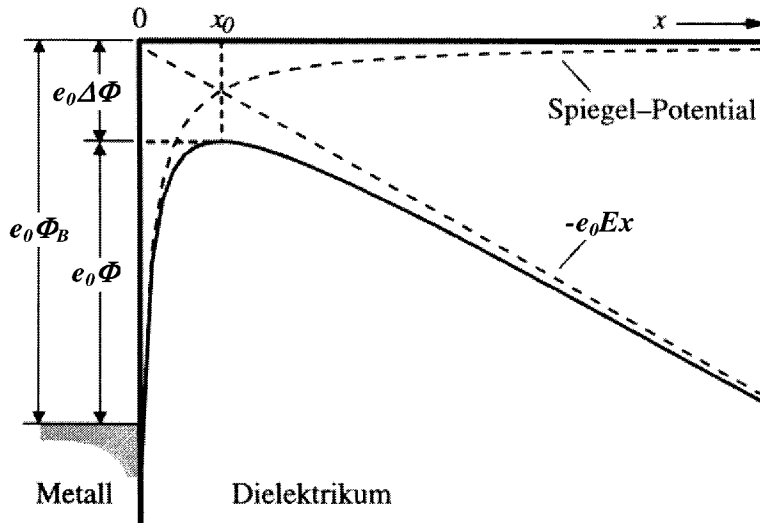


Abbildung 5.10: Energieband-Diagramm an der Grenzfläche Metall-Dielektrikum. Durch ein angelegtes elektrisches Feld E wird die Barriere aufgrund des Spiegelpotentials um $e_0\Delta\Phi$ abgesenkt. Das Maximum des Potentials befindet sich bei x_0 .

Die Höhe der Barriere Φ_B für den spannungsfreien Fall ist von verschiedenen Größen abhängig. Im einfachsten Fall, der Schottky-Barriere, wird sie durch die Austrittsarbeit des Metalls W_M und der Elektronenaffinität des Dielektrikums $e_0\chi$ bestimmt (Gleichung 5.24).

$$e_0\Phi_B = W_M - e_0\chi \quad (5.24)$$

Dieser einfache Zusammenhang wird experimentell jedoch nur selten gefunden. Grund dafür sind z.B. Oberflächenzustände oder Verunreinigungen [155]. Für die thermische Emission ins Vakuum entspricht die Barrierenhöhe der Austrittsarbeit des Metalls W_M .

Der Verlauf der potentiellen Energie (Abbildung 5.10) setzt sich aus einem feldabhängigen Term und einem Term, der die Spiegelkräfte der emittierten Elektronen berücksichtigt, zusammen (Gleichung 5.25). Die Entfernung des Maximums x_0 und die Absenkung der Barriere $\Delta\Phi$ berechnen sich nach den Gleichungen 5.26 und 5.27.

$$W_{pot}(x) = -e_0 \Phi(x) = -e_0 Ex - \frac{e_0^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r x} \quad (5.25)$$

$$x_0 = \sqrt{\frac{e_0}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r E}} \quad (5.26)$$

$$\Delta\Phi = \sqrt{\frac{e_0 E}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}} \quad (5.27)$$

Die aus der Schottky-Emission resultierende Stromdichte wird durch die Gleichung 5.28 beschrieben.

$$J = A^* T^2 \exp\left(-\frac{e_0(\Phi_B - \Delta\Phi)}{kT}\right) \quad (5.28)$$

In dieser Gleichung bezeichnet A^* die effektive Richardson-Konstante (Gleichung 5.29). Diese wird im Fall der thermischen Emission von Elektronen vom Metall ins Vakuum gleich der Richardson-Dushman-Konstanten A (Gleichung 5.30).

$$A^* = \frac{4\pi e_0 m^* k^2}{h^3} \quad (5.29)$$

$$A = \frac{4\pi e_0 m_e k^2}{h^3} = 120 \frac{A}{\text{cm}^2 \text{K}^2} \quad (5.30)$$

Die effektive Richardson-Konstante (A^*) kann von diesem Wert (A) abweichen [142]. Ursache kann eine von der Masse des freien Elektrons abweichende effektive Masse sein. Auch die Orientierung der Oberfläche und deren Rauigkeit haben einen Einfluss, da durch sie der Reflexionskoeffizient bestimmt wird, der auch für Teilchen mit Energien größer als die Barrierenhöhe ungleich 0 ist, in Gleichung 5.29 jedoch vernachlässigt wird.

Feld- und Temperaturabhängigkeiten der verschiedenen Leitungsmechanismen

In Tabelle 5.1 sind die Feld- und Temperaturabhängigkeiten der in Kapitel 5.2 beschriebenen Leitungsmechanismen zusammengefasst. Die gestrichelte Linie trennt die Mechanismen des volumenbegrenzten (oben) von denen des elektrodenbegrenzten (unten) Ladungstransports [34], [141].

Tabelle 5.1: Feld- und Temperaturabhängigkeiten der Ladungstransportmechanismen im Isolator.

Mechanismus	Feld- und Temperaturabhängigkeit	Kenngroößen
ohmsche Leitfähigkeit	$J \sim E \cdot \exp\left(-\frac{W_A}{kT}\right)$	n, μ, W_A
Fröhlich-Modell	$J \sim E \cdot \exp\left(-\frac{\Delta W_t}{2kT}\right)$	ΔW_t
Poole-Frenkel-Emission	$J \sim E \cdot \exp\left(-\frac{e_0}{2kT} \left(\Phi - \sqrt{\frac{e_0 E}{\pi \epsilon_0 \epsilon_r}} \right)\right)$	Φ
Raumladungsbegrenzte Ströme ohne Störstellen	$J = \frac{9\epsilon_0 \epsilon_r \mu_n U^2}{8d^3} \sim \frac{E^2}{d} \cdot \exp\left(-\frac{W_A}{kT}\right)$	W_A
Tunnel-Emission	$J \sim \frac{E^2}{\Phi_B} \cdot \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2m^*}(e_0\Phi_B)^{\frac{3}{2}}}{3he_0E}\right) \cdot \frac{\pi kT/c}{\sin(\pi kT/c)}$	m^*, Φ_B
Schottky-Emission	$J = A^* \cdot T^2 \cdot \exp\left(-\frac{e_0}{kT} \left(\Phi_B - \sqrt{\frac{e_0 E}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r}} \right)\right)$	A^*, Φ_B

Aufgrund der geringen Abmessungen sind die oben beschriebene Modelle nicht ohne Weiteres auf die Dünnschichten zu übertragen. Dies gilt vor allem für die volumenbegrenzten Ströme. Die theoretische Ausdehnung der Raumladungszone an den Elektrodenflächen kann ein Vielfaches der Schichtdicke betragen. In diesem Fall wäre die Bandverbiegung so gering, dass quasi flache Bänder vorliegen und die Eigenschaften des Volumens, die für dickere Proben die Leitfähigkeit bestimmen würden, stark durch die Elektrode beeinflusst werden. Daher ist die strikte Trennung zwischen volumenbegrenzter und elektrodenbegrenzter Leitfähigkeit bei Dünnschichten nicht möglich. Messungen an Dünnschichten zeigen sowohl Abhängigkeiten des Leckstroms von der Elektrode wie von den Schichteigenschaften [34].

6. Ergebnisse der elektrischen Charakterisierung – Methoden und Ergebnisse

Neben den strukturellen Eigenschaften einer dielektrischen Dünnschicht sind vor allem die elektrischen Eigenschaften für die spätere technische Anwendung entscheidend. Für die Verwendung keramischer Materialien in Speicherchips ist vor allem eine hohe Dielektrizitätszahl wichtig ($\epsilon_r \geq 100$, die herkömmlichen Materialien $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ und Ta_2O_5 haben ein $\epsilon_r \approx 7$ bzw. $\epsilon_r \approx 20$), um einfachere Elektrodengeometrien für die nächsten Chip-Generationen zu gewährleisten. Darüber hinaus werden für DRAMs Refresh-Zeiten in der Größenordnung von 1 s angestrebt. Der Ladungsverlust einer Speicherzelle in Folge von Leckstrom und Polarisationsrelaxation darf in dieser Zeit nicht größer als 10 % sein, damit die gespeicherte Information noch sicher ausgelesen werden kann. Um die elektrischen Eigenschaften einer Schicht zu bestimmen, wird im allgemeinen eine Metall-Isolator-Metall Struktur (MIM) wie die in Kapitel 3.2.1. beschriebene verwendet.

6.1. Dielektrizitätskonstante und Verlustfaktor

Die Kapazität C , respektive die Dielektrizitätszahl ϵ_r , sowie der Verlustfaktor $\tan \delta$ der hergestellten MIM-Strukturen wurden mit Hilfe eines LCR-Analysators vom Typ HP4284A der Firma Hewlett Packard [157] bestimmt.

6.1.1. Messprinzip

Das der Messung zugrunde liegende Prinzip zur Bestimmung der Kapazität C und des Verlustfaktors $\tan \delta$ ist in Abbildung 6.1 gezeigt. Das Verfahren verwendet eine Vierleitertechnik, um Einflüsse und Störungen der Zuleitungen zu vermeiden. Während die Messleitungen H_p und L_p stromlos sind und daher keinen Fehler verursachen, wird die induktive Kopplung der stromdurchflossenen Koaxialkabel H_c und L_c vermieden, indem der Strom in entgegengesetzter Richtung durch Innen- und Außenleiter fließt. Die Magnetfelder von Innen- und Außenleiter kompensieren sich gegenseitig.

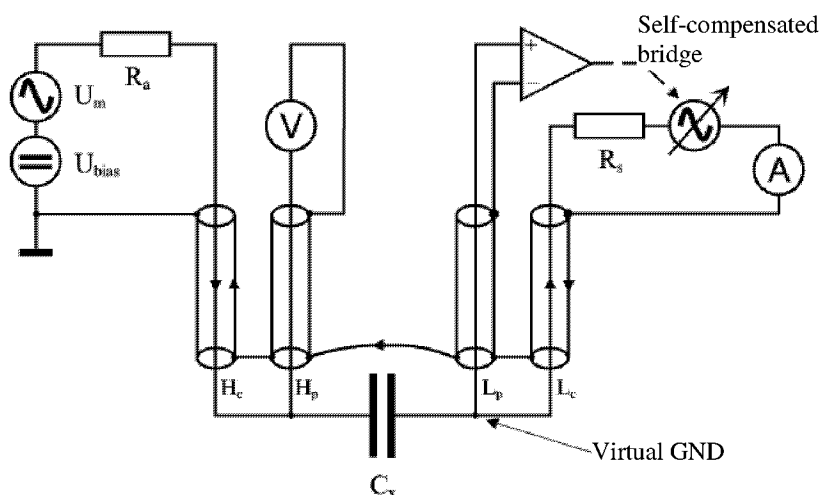


Abbildung 6.1: Messprinzip des selbstabgleichenden LCR- Analysators HP4284A [157]. Die zu messende MIM-Struktur wird durch die Kapazität C_x dargestellt.

Die Messschaltung wird mit einer Spannung gespeist, die sich aus einer Gleichspannung U_{bias} und einer Kleinsignalwechselspannung U_m zusammensetzt. Die Spannung über dem

Widerstand R_S (Referenzwiderstand) wird nun automatisch so eingestellt, dass sich der Punkt L_P bzw. L_C auf Nullpotential befindet (Virtual GND). Die über der Probe abfallende Spannung U_X ist von der Probenimpedanz Z_X und dem Ausgangswiderstand R_a abhängig (Gleichung 6.1). Im Vergleich zum Probenwiderstand ist der Ausgangswiderstand des Messgerätes $R_a = 100 \Omega$ vernachlässigbar. Die Spannung über der Probe ist daher gleich der Speisespannung $U_X = U_{bias} + U_m$.

$$|U_X| = \frac{|Z_X|}{|R_a + Z_X|} \cdot |U_{bias} + U_m| \quad (6.1)$$

Aus Betrag und Phase von Spannung und Strom kann die komplexe Admittanz bzw. Impedanz der Probe bestimmt werden. Da es sich bei den verwendeten MIM-Strukturen um nahezu ideale Plattenkondensatoren handelt (die laterale Ausdehnung ist wesentlich größer als die Schichtdicke), kann die relative Permittivität ϵ_r bei bekannter Abmessung der Probe mit Hilfe von Gleichung 6.2 bestimmt werden.

$$\epsilon_r = \frac{C_X \cdot d}{\epsilon_0 \cdot A} \quad (6.2)$$

C_X ist die gemessene Kapazität, d die Dicke des Dielektrikums, A die Fläche der Probe und ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums ($8,8542 \cdot 10^{-14} \text{ As/Vcm}$).

Der Verlustfaktor $\tan \delta$ oder auch D ist unabhängig von den geometrischen Abmessungen der Probe und ist wie in Gleichung 6.3 definiert.

$$\tan \delta = \frac{X_C}{R_X} = \frac{1}{2\pi f C_X R_X} = \frac{\text{Im}(\underline{\epsilon}_r)}{\text{Re}(\underline{\epsilon}_r)} = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad (6.3)$$

Hierbei bezeichnet X_C die Impedanz der Kapazität C_X bei der Messfrequenz f , R_X einen Widerstand, der parallel zu C_X liegt und die Verluste repräsentiert. Beide werden in der komplexen Dielektrizitätszahl $\underline{\epsilon}_r$ berücksichtigt (Gleichung 6.4).

$$\underline{\epsilon}_r = \epsilon_r' - j\epsilon_r'' = \frac{d}{\epsilon_0 A} \left(C_X - j \frac{1}{2\pi f R_X} \right) \quad (6.4)$$

6.1.2. Kapazität und Permittivität

Mit dem oben beschriebenen Messverfahren wurde die Feld- und Frequenzabhängigkeit der Kapazität der STO und BST Schichten gemessen. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur und abgedunkelten Proben durchgeführt.

Erste Messungen wurden an Proben durchgeführt, die nach dem Aufbringen der Top-Elektrode keiner thermischen Nachbehandlung unterzogen wurden. Wie Abbildung 6.2 zeigt, waren die Streuungen bei den Messungen sehr groß. Durch einen nachträglichen 20-minütigen Heizprozess bei 1025 K (Temperatur die auch bei der Schichtherstellung verwendet wurde) wurden unter Sauerstoffatmosphäre die Schichten ausgeheilt und die Variation sowohl während einer Messung wie auch von verschiedenen Kontakten deutlich verringert.

6.1.2.1. Feldabhängigkeit

BST und STO sind, wie viele Hoch- ϵ -Materialien, nichtlineare Dielektrika. Die Polarisation und damit die Permittivität sind vom angelegten Feld abhängig. Die Feldabhängigkeit lässt sich durch die Landau-Ginzburg-Devonshire Theorie beschreiben [39], [158]. Nach dieser Theorie handelt es sich bei der Feldabhängigkeit der Permittivität um eine intrinsische Eigenschaft des Materials, die bei ferroelektrischen Materialien oberhalb der Phasenübergangstemperatur, aber auch bei paraelektrischen Materialien beobachtet wird. Der Zusammenhang zwischen Polarisation P und elektrischer Feldstärke E wird durch die Gleichung 6.5 beschrieben, in der jedoch die Terme höherer Ordnung vernachlässigt wurden.

$$E = \alpha_1 P + \alpha_{11} P^3 + O(P^5) \quad (6.5)$$

Hierbei ist P die Polarisation, α_1 ist der Kehrwert der Suszeptibilität ($1/\epsilon_0\chi$) und α_{11} ist der Koeffizient des Terms dritter Ordnung.

Für Hoch- ϵ -Materialien ist die Polarisation ungefähr gleich der elektrischen Verschiebungsdichte ($P \approx D$). In diesem Fall lässt sich die Kapazität nach der Gleichung 6.6 aus der Polarisation berechnen.

$$C = \frac{A}{d} \cdot \frac{\partial D}{\partial E} \approx \frac{A}{d} \cdot \frac{\partial P}{\partial E} \quad (6.6)$$

D bezeichnet die elektrische Verschiebungsdichte, A die Fläche des Kondensators und d die Dicke des Dielektrikums.

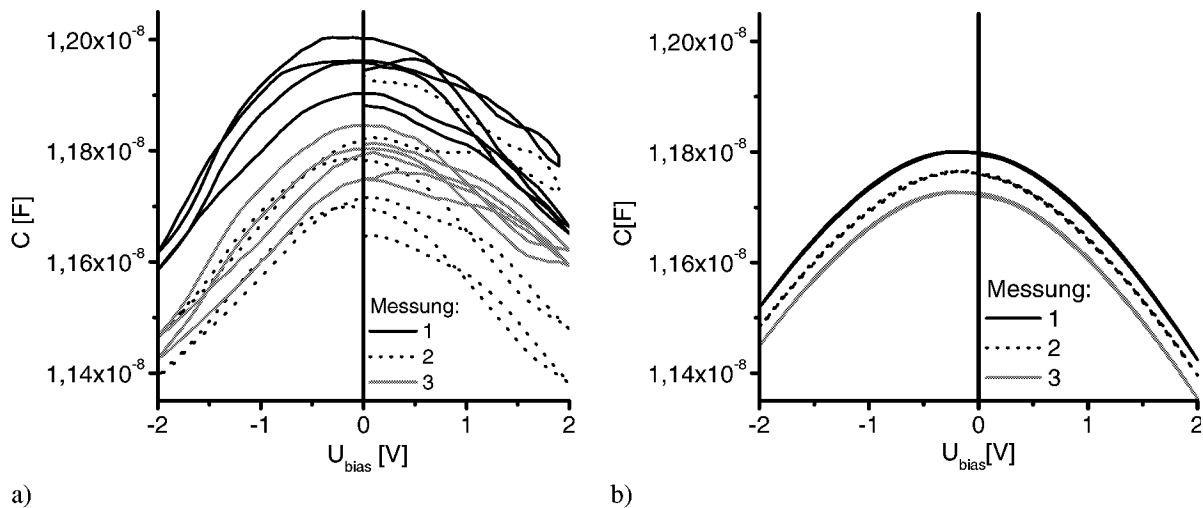


Abbildung 6.2: C-U-Messung einer undotierten STO Probe mit einer nominalen Dicke von 150 nm und einer Elektrodenfläche von $A = 1 \text{ mm}^2$ bei einer Messfrequenz von $f = 1 \text{ kHz}$ und einer Kleinsignalspannung $U_m = 50 \text{ mV}$. Die Messung wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. a) Messung vor thermischen Ausheilen der Probe. Drei aufeinander folgende Messungen an einem Pad. b) Messung nach thermischer Behandlung mittels RTA. Drei Messungen an verschiedenen Kontakten.

Für die in Abbildung 6.2 dargestellte undotierte STO Probe ergeben sich die Koeffizienten α_1 und α_{11} zu $5,6 \cdot 10^{10} \text{ Vcm/As}$ bzw. $9 \cdot 10^{19} \text{ Vcm}^5/\text{A}^3\text{s}^3$. Für die Feldstärke $E = 0$ entspricht dies einer Dielektrizitätszahl von 200.

In Abbildung 6.3 sind die C-U-Kurven verschieden dotierter STO-Schichten dargestellt. Die Bias-Spannung wurde zwischen -2 und +2 V variiert. Die Kleinsignalspannung betrug $U_m = 50 \text{ mV}$ und oszillierte mit einer Frequenz von $f = 1 \text{ kHz}$.

Die Dielektrizitätszahl der Schichten für eine Bias-Spannung von $U_{\text{bias}} = 0 \text{ V}$ schwankt zwischen 204 und 251. Ein systematischer Zusammenhang zwischen der Dotierung und der Dielektrizitätszahl ist für die gemessenen Proben nicht zu erkennen. Die Ursache der Streuung lässt sich auf verschiedene Faktoren zurückführen. Messungen an verschiedenen Kontakten ein und derselben Probe ergaben Abweichungen von bis zu 5,2 %. Diese Schwankungen können durch Abweichungen der geometrischen Abmessungen (Dicke der keramischen Dünnschicht und Fläche der Top-Elektrode) verursacht worden sein. Darüber hinaus hat auch die Schichtmorphologie einen Einfluss auf die Permittivität. So können Schwankungen der Stöchiometrie und des Schichtwachstums aufgrund unterschiedlicher Dotierung neben den oben genannten Ursachen zu einer Variation der Dielektrizitätszahl führen. Untersuchungen in [33] ergaben, dass die Dotierung nur einen schwachen Einfluss auf die Permittivität hat. Die darüber hinaus beobachtete Verschiebung des Maximums der C-U-Kurve zu negativen Spannungen von ungefähr 0,2 V ist vermutlich auf unsymmetrische Bottom- und Top-Elektroden zurückzuführen, eventuell aufgrund von unterschiedlicher Prozessierung.

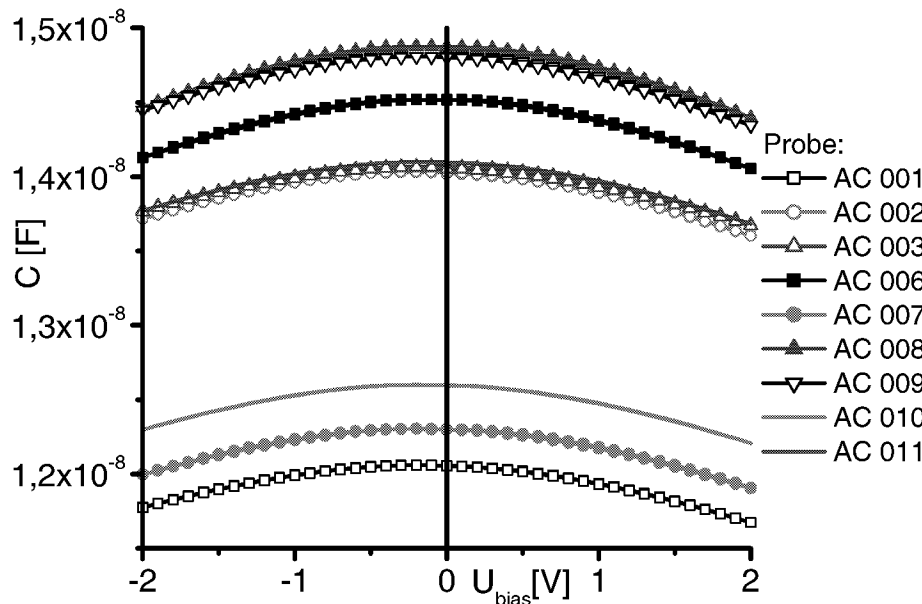


Abbildung 6.3: C-U-Kurven von verschiedenen dotierten STO-Schichten. Die nominelle Dicke der Schichten ist $d = 150 \text{ nm}$ und die Fläche A der MIM-Struktur beträgt 1 mm^2 . Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Um den Einfluss von Licht auf die Messung auszuschließen, wurde die Probe während der Messung verdunkelt. Die auf $U_m = 50 \text{ mV}$ eingestellte Kleinsignalspannung oszillierte mit einer Frequenz von $f = 1 \text{ kHz}$.

Die BST-Schichten verhalten sich ähnlich wie die STO-Filme. Für die verschieden dicken Proben ergeben sich Dielektrizitätszahlen bei einem Bias-Feld von $E_{\text{bias}} = 0$ zwischen 95 und 300. Das Maximum der C-U-Kurve ist wie bei den STO-Proben zu negativen Spannungen verschoben. Die Messungen sind in Abbildung 6.4b zu sehen.

Die Abhängigkeit der Dielektrizitätszahl von der Bias-Spannung ermöglicht den Einsatz dieser Materialien in Filtern und Resonatoren, die sich mit Hilfe der Spannung abstimmen lassen. Ein Ausdruck (Gleichung 6.7) für diese sogenannte „tunability“ ergibt sich aus der prozentualen Abweichung der Dielektrizitätszahl mit angelegtem Feld $\epsilon_r(E)$ gegenüber der Dielektrizitätszahl ohne angelegtes Feld $\epsilon_r(E = 0)$.

$$\text{tunability} = \frac{\epsilon_r(E = 0) - \epsilon_r(E)}{\epsilon_r(E = 0)} \cdot 100\% \quad (6.7)$$

Für die BST-Schichten ist eine deutliche Abhängigkeit der Tunability von der Schichtdicke zu erkennen. In Tabelle 6.1 sind zum Vergleich die Werte z.B. für ein angelegtes Feld von $E = 130 \text{ kV/cm}$ berechnet. Die BST-Schichten weisen etwas höhere Werte als die vergleichbaren STO-Schichten auf.

STO		BST	
Dicke [nm]	Tunability [%] $f = 1 \text{ kHz}, E = 130 \text{ kV/cm}$	Dicke [nm]	Tunability [%] $f = 1 \text{ kHz}, E = 130 \text{ kV/cm}$
50	2,8	20	2,1
100	2,7	33	3,4
150	3	55	5,9
		109	13,5

Tabelle 6.1: Tunability als Funktion der Schichtdicke und des Materials.

6.1.2.2. Dickenabhängigkeit

Neben der Feldabhängigkeit der Dielektrizitätszahl weist diese auch eine Abhängigkeit von der Schichtdicke auf. In Abbildung 6.4 ist die Feldabhängigkeit der Permittivität für verschiedene Dicken aufgetragen. Sowohl für die STO- wie auch für die BST-Schichten ist eine Abnahme der Permittivität zu dünneren Schichten hin zu beobachten. Die Kleinsignalspannung U_m wurde entsprechend der Schichtdicke variiert, so dass das resultierende elektrische Feld konstant war.

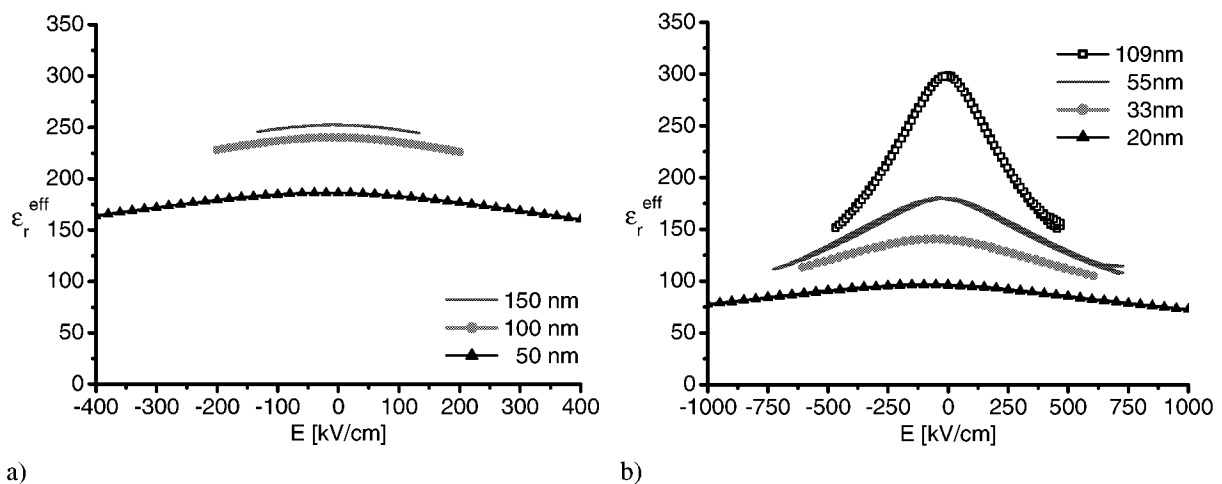


Abbildung 6.4: Feld- und Dickenabhängigkeit der Permittivität bei Raumtemperatur und einer Oszillationsfrequenz der Kleinsignalspannung $f = 1 \text{ kHz}$. Die Kleinsignalspannung wurde entsprechend der Schichtdicke variiert. a) STO-Schichten. b) BST-Schichten.

Als Ursache der Dickenabhängigkeit der Permittivität werden in der Literatur häufig Grenzflächenschichten mit einer niedrigeren Dielektrizitätszahl als die im Volumen diskutiert [16], [39], [159]. Diese sogenannten „dead layers“ bilden in Serie geschaltete Kapazitäten, die die Gesamtkapazität der MIM-Struktur reduzieren. Die Gesamtkapazität C setzte sich in diesem Modell aus der Volumenkapazität C_B und zwei Grenzschnittkapazitäten C_1

zusammen. Das elektrische Ersatzschaltbild dieser Anordnung ist in Abbildung 6.5 dargestellt.

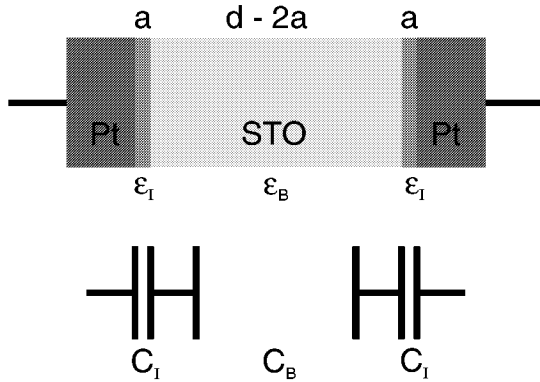


Abbildung 6.5: Ersatzschaltbild einer MIM-Struktur nach dem „dead layer“-Modell. Hier wird vorausgesetzt, dass die Kapazitäten der Grenzschichten auf beiden Seiten gleiche Permittivität und Dicke aufweisen.

Die Gesamtkapazität C berechnet sich nach Gleichung 6.8 aus der Volumenkapazität C_B und den Grenzschichtkapazitäten C_I unter der Annahme, dass die Grenzschicht auf beiden Seiten gleiche Permittivität und Dicke aufweisen.

$$\frac{1}{C} = \frac{2}{C_I} + \frac{1}{C_B} \quad (6.8)$$

Geht man von einer planaren Anordnung aus, lassen sich die einzelnen Kapazitäten mit Hilfe der Plattenkondensator-Formel bestimmen (Gleichung 6.9). Da die Grundfläche A der drei Kondensatoren gleich ist, lässt sich die reziproke Flächenkapazität nach Gleichung 6.10 berechnen.

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (6.9)$$

$$\frac{A}{C} = \frac{2A}{C_I} + \frac{A}{C_B} = \frac{2a}{\epsilon_0 \epsilon_I} + \frac{d - 2a}{\epsilon_0 \epsilon_B} \quad (6.10)$$

Hierbei bezeichnet A die Fläche der MIM-Struktur, a die Dicke einer Randschicht, d die Gesamtdicke der Schicht, ϵ_I die Dielektrizitätszahl der Randschicht und ϵ_B die Dielektrizitätszahl des Volumens. Ist ϵ_B wesentlich größer als ϵ_I und die Gesamtdicke der Schicht wesentlich größer als die Dicke der Randschichten ($d \gg 2a$) dann vereinfacht sich die Gleichung 6.10 zu Gleichung 6.11.

$$\frac{A}{C} = \frac{2a}{\epsilon_0 \epsilon_I} + \frac{d}{\epsilon_0 \epsilon_B} \quad (6.11)$$

Dies ist eine Geradengleichung bezüglich der Gesamtdicke d . Die Steigung der Geraden ist proportional zur reziproken Permittivität des Volumen ϵ_B und der y-Achsenabschnitt beschreibt das Verhältnis von Dicke der Randschicht zu Permittivität derselben. In Abbildung 6.6 sind die reziproken Flächenkapazitäten A/C für STO- und BST-Schichten über der Dicke aufgetragen. Darüber hinaus enthält das Diagramm die zugehörigen Ausgleichsgraden.

Die aus der Steigung und dem y-Achsenabschnitt gewonnen Daten über Volumenpermittivität und das Verhältnis von Randschichtpermittivität zur Randschichtdicke sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

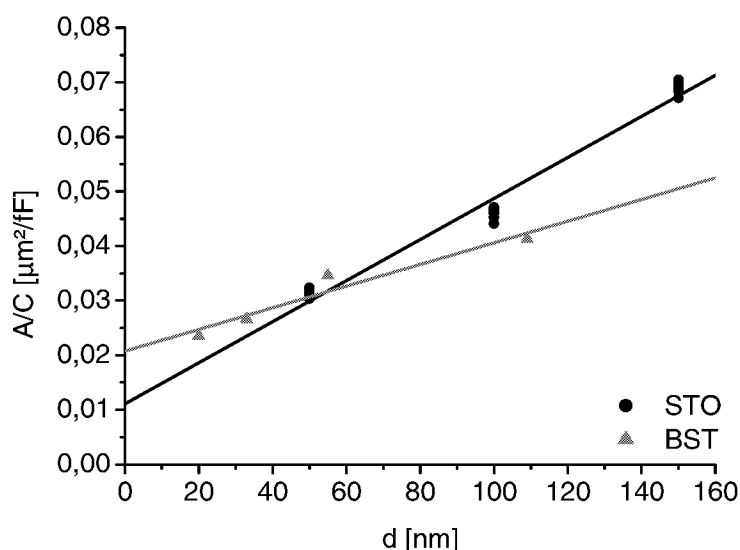


Abbildung 6.6: Dickenabhängigkeit der reziproken Flächenkapazität für BST- und STO-Schichten bei Raumtemperatur und einer Oszillationsfrequenz der Kleinsignalspannung von $f = 1$ kHz. Die Angelegte Bias-Spannung ist 0.

Auch wenn das „dead layer“-Modell die Dickenabhängigkeit der Dielektrizitätszahl gut beschreibt, wird die Entstehung der Randschichten noch diskutiert. Mögliche Ursachen könnten sowohl extrinsischer wie auch intrinsischer Natur sein. Die Kontamination der Oberfläche während der Prozessierung durch die Verwendung verschiedener Anlagen und den damit verbundenen Transport der Probe oder die Diffusion des Elektrodenmaterials in das Dielektrikum, sowie umgekehrt, zählt zu den extrinsischen Effekten. Als intrinsischer Effekt wird der Einfluss der Grenzfläche auf die Charakteristik der weichen Phononen [161] diskutiert.

Materialsystem	ϵ_B (Volumen)	Verhältnis ϵ/a [nm ⁻¹] (Randschicht)
STO	300	19
BST	550	11

Tabelle 6.2: Aus der Dickenabhängigkeit der reziproken Flächenkapazität extrahierte Daten.

6.1.2.3. Frequenzabhängigkeit

Keramische Materialien werden bzw. sollen in elektronischen Bauteilen eingesetzt werden, die bei sehr hohen Frequenzen betrieben werden. Derzeitige Anwendungen in Rechnersystemen und Kommunikationseinrichtungen verwenden Frequenzen, die bis in den GHz-Bereich reichen und in Zukunft noch weiter ansteigen werden. Daher ist auch die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätszahl von Interesse.

Die Messungen der Frequenzabhängigkeit sind wie die der Feldabhängigkeit bei Raumtemperatur und abgedunkelten Proben durchgeführt worden. Die Frequenz wurde zwischen 0,02 und 100 kHz variiert. In der halblogarithmischen Darstellung der Kapazität über der Frequenz ist für die STO-Schichten nur eine schwache Dispersion in diesem Frequenzbereich zu erkennen. Ähnlich verhält es sich bei den BST-Schichten, die in Abbildung 6.7 gezeigt sind.

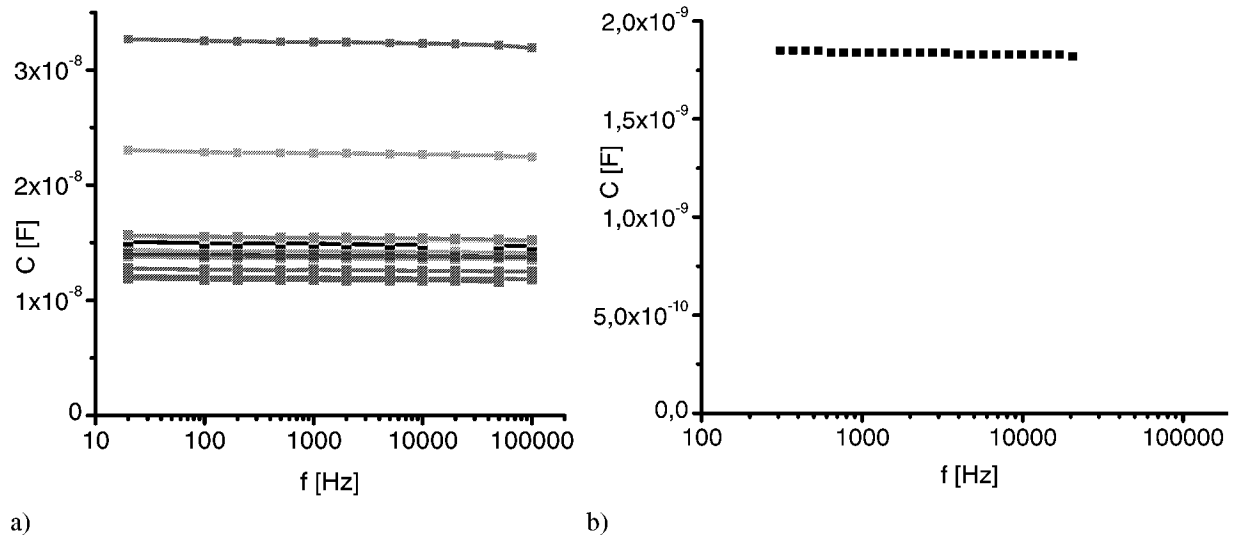


Abbildung 6.7: Frequenzabhängigkeit der Kapazität bei Raumtemperatur und einer Bias-Spannung von $U_{\text{bias}} = 0$. a) Verschieden dotierten STO-Schichten mit Dicken von 50, 100 und 150 nm und einer Kontaktfläche von $A = 1 \text{ mm}^2$. b) BST-Schichten der Dicke $d = 46 \text{ nm}$ und der Kontaktfläche beträgt $A = 0,05 \text{ mm}^2$.

Für eine Bias-Spannung von $U_{\text{bias}} = 0$ beträgt die Dispersion bei den STO-Schichten zwischen 0,26 und 0,61 % pro Dekade, bei den BST-Schichten liegt sie bei 0,58 %. Eine Erhöhung der Bias-Spannung an den BST-Filmen führt, im Gegensatz zu den STO-Filmen, zu einer etwas erhöhten Dispersion (0,78 % pro Dekade) [114]. Bei den STO-Proben ist zwar eine Variation zu erkennen, aber diese weist keine Regelmäßigkeit auf (Abbildung 6.8).

Untersuchungen hin zu höheren Frequenzen (GHz-Bereich) erfordern im Gegensatz zu den hier verwendeten einfachen MIM-Strukturen spezielle Elektrodenstrukturen und eine aufwendige Messtechnik. Das Verhalten der Permittivität bei hohen Frequenzen wurde in [162], [163] und [172] untersucht. Die in diesen Arbeiten durchgeführten Messungen an STO- und BST-Dünnschichten reichen bis in den GHz-Bereich und zeigten keine erhöhte Dispersion der Dielektrizitätszahl.

Weder für STO noch für BST lässt sich die Dispersion mit der Dicke der Schicht korrelieren.

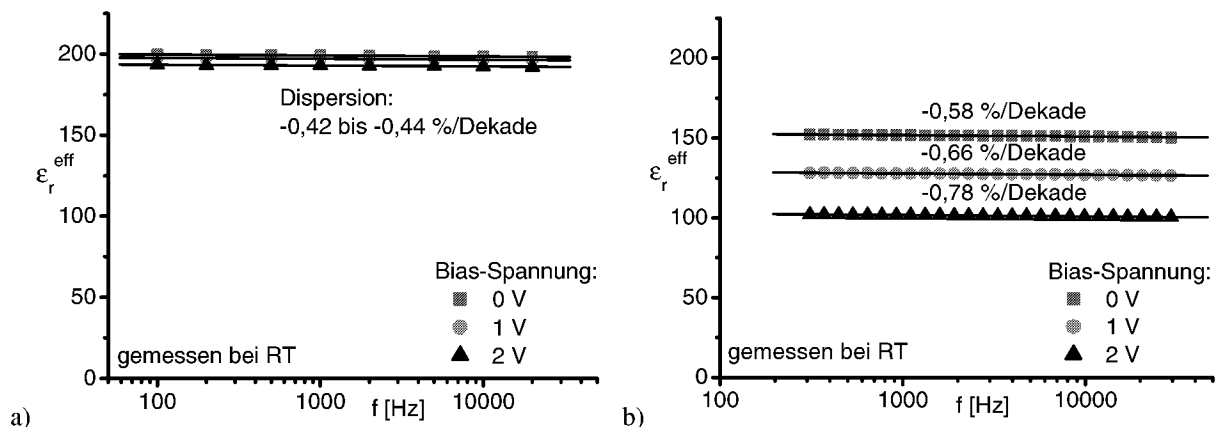


Abbildung 6.8: Abhängigkeit der Dispersion von der angelegten Bias-Spannung. a) La-dotierte STO-Schicht mit einer nominellen Dicke von $d = 150 \text{ nm}$ und einer Elektrodenfläche von $A = 1 \text{ mm}^2$. b) BST-Probe der Dicke $d = 30 \text{ nm}$.

6.1.3. Verlustfaktor

Ähnlich der Permittivität ist auch der Verlustfaktor $\tan \delta$ stark von der thermischen Behandlung der MIM-Struktur abhängig. Dies gilt sowohl für STO wie auch für BST. Als Ursache für dieses Verhalten wird das Ausheilen von Defekten, die bei der Herstellung der Top-Elektrode entstanden sind, diskutiert. In Abbildung 6.9 ist die Feldabhängigkeit des Verlustfaktors eines 150 nm dicken STO-Filmes vor und nach einer 30 Minuten dauernden Temperaturbehandlung bei 1025 K und Sauerstoffatmosphäre zu sehen. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur, einer Kleinsignalspannung $U_m = 50$ mV und einer Frequenz von $f = 1$ kHz durchgeführt. Die unbehandelte Schicht weist einen Verlustfaktor zwischen 0,02 und 0,04 auf, der stark streut (a). Im Vergleich dazu ist der Wert für die behandelte Probe um eine Größenordnung besser ($\tan \delta = 0,002$ bis 0,004) und weist nur eine sehr geringe Streuung auf (b). Wird die Bias-Spannung erhöht, kommt es zu einem Anstieg des Verlustfaktors (Abbildung 6.10). Für die 50 nm dicke STO-Schicht setzt dieser Anstieg bei einer Bias-Feldstärke von $E_{\text{bias}} = U_{\text{bias}}/d = 400$ kV/cm ein. Untersuchungen des Verlustfaktors für BST, bei denen parasitäre Einflüsse korrigiert wurden, zeigen, dass dieser nahezu frequenzunabhängig ist [162]. Qualitativ zeigen die STO-Schichten das gleiche Verhalten wie die BST-Filme.

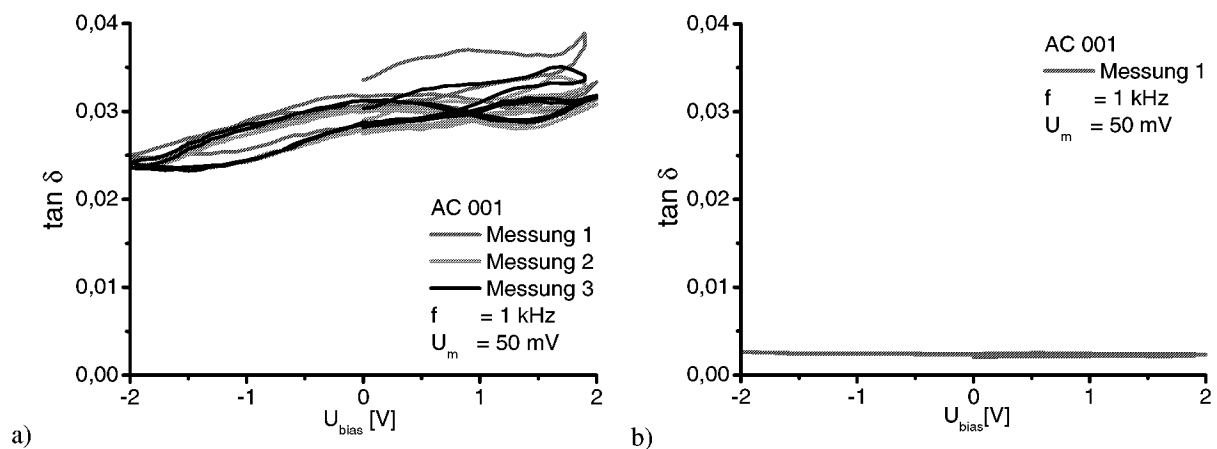


Abbildung 6.9: Feldabhängigkeit des Verlustfaktors einer STO-Schicht der Dicke $d = 150$ nm bei Raumtemperatur. Die Kleinsignalspannung betrug $U_m = 50$ mV und oszillierte mit einer Frequenz von $f = 1$ kHz. a) Unbehandelte Schicht. b) Nach einer 30 Minuten dauernden thermischer Behandlung bei 1025 K unter Sauerstoffatmosphäre.

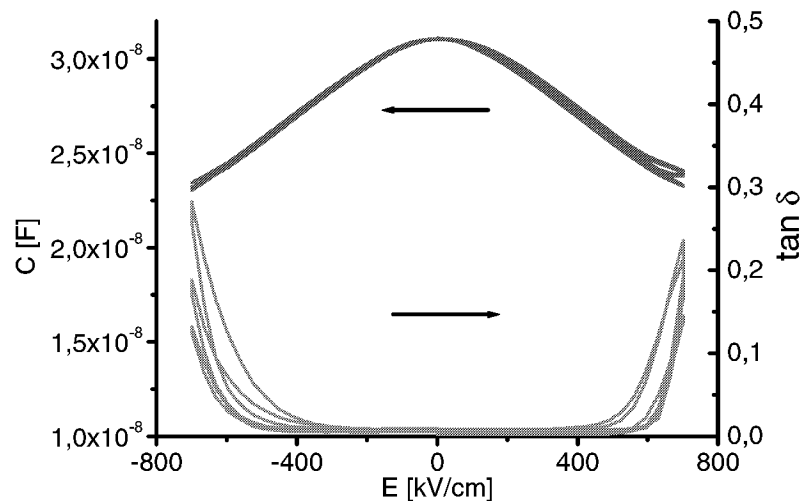


Abbildung 6.10: Feldabhängigkeit der Kapazität C und des Verlustfaktors $\tan \delta$ eines 50 nm dicken STO-Films.

6.2. Messapparatur zur Bestimmung von Leckströmen

Wie in Kapitel 5.1 beschrieben, teilt sich die Stromantwort auf einen Spannungssprung zeitlich in das Relaxations-, das Leckstrom- und das Degradations-Regime auf. Entsprechend dem Bereich, der beobachtet werden soll, ist die Anforderung an die Messtechnik unterschiedlich. Das transiente Verhalten des Stroms während der Relaxation erfordert ein Messsystem, das den Strom, der sich um mehrere Größenordnungen ändern kann, mit einer hohen zeitlichen Auflösung erfasst. Im Leckstrom-Regime, das für die Untersuchung der Leitungsmechanismen in elektrokeramischen Dünnschichten von Interesse ist, ändert sich der Strom hingegen nur sehr langsam, kann aber sehr kleine Werte annehmen. Moderne Picoamperemeter und Elektrometer ermöglichen heute die Messung von Strömen im Femto-Ampere-Bereich, machen jedoch einen großen Aufwand zur Reduzierung äußerer Einflüsse nötig.

6.2.1. Messprinzip

Zur Messung von Strömen können zwei verschiedene Verfahren angewandt werden. Die Shunt- und die Feedback-Methode. Die verwendeten Schaltungen sind vereinfacht in Abbildung 6.11 gezeigt.

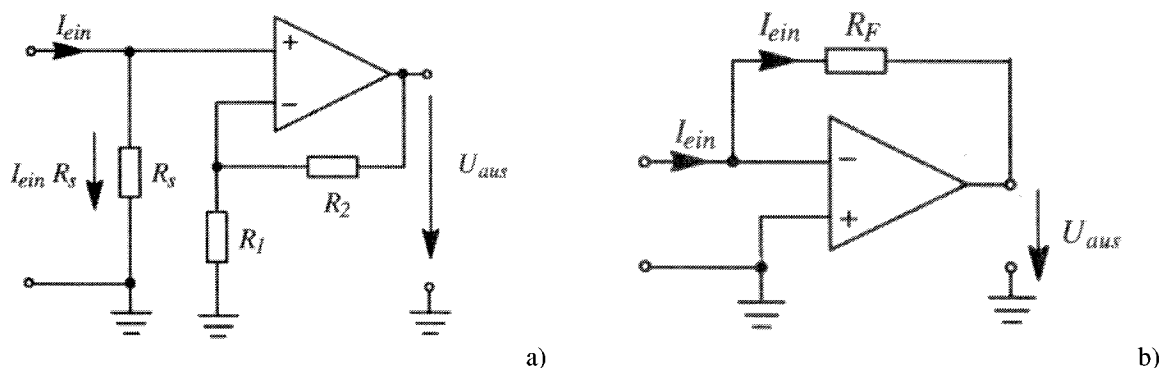


Abbildung 6.11: Prinzipschaltungen zur Strommessung. a) Shunt-Methode. b) Feedback-Methode.

Die Shunt-Methode ist ein indirektes Messverfahren und bestimmt den gesuchten Strom, indem sie den Spannungsabfall misst, den dieser über einem Messwiderstand (Shunt-Widerstand R_S) bekannter Größe verursacht. Die zum Eingangsstrom I_{ein} proportionale Ausgangsspannung U_{aus} berechnet sich nach Gleichung 6.12. Der Term in Klammern entsteht durch den verwendeten nicht-invertierenden Verstärker.

$$U_{\text{aus}} = I_{\text{ein}} R_S \left(1 + \frac{R_2}{R_1} \right) \quad (6.12)$$

Die Wahl der Größe des Messwiderstandes hängt von vielen Faktoren ab. Da der Messwiderstand den Messkreis belastet und damit die Messung verfälscht, ist es sinnvoll den Wert möglichst klein zu wählen. Dafür spricht auch die höhere Genauigkeit, Zeit-, Spannungs- und Temperaturstabilität kleiner Widerstände im Vergleich zu großen. Je kleiner der Messwiderstand wird, desto größer werden jedoch der Rauschstrom und die Störungen, die durch das Spannungsmessgerät verursacht werden. Dieses Verfahren wird vor allem in Multimetern verwendet, ist aber für die Messung kleiner Ströme weniger geeignet.

In modernen Elektro- und Picoamperemetern wird zur Messung von Strömen die Feedback-Methode verwendet (Abbildung 6.11b). Der Operationsverstärker arbeitet als Strom-Spannungs-Wandler. Da der Strom durch den Verstärker im Allgemeinen wesentlich kleiner als der zu messende Strom I_{ein} ist, fließt dieser durch den Feedback-Widerstand R_F , dessen Wert bekannt ist. Die Ausgangsspannung stellt sich entsprechend der Gleichung 6.13 ein.

$$U_{\text{aus}} = -R_F I_{\text{ein}} \quad (6.13)$$

Der extrem kleine Innenwiderstand des Operationsverstärkers hat den Vorteil, dass er den Messkreis nur sehr schwach belastet und schnelle Anstiegszeiten zulässt.

Das für die Messungen des Leckstroms eingesetzte Keithley Elektrometer 6517A verwendet die Feedback-Methode zur Messung von Strömen. Die Verstärkerstufe mit angeschlossener Spannungsquelle und Probe ist in Abbildung 6.12 dargestellt. Mit diesem Messgerät können Ströme im Femto-Ampere-Bereich gemessen werden [164]. Der Aufbau der Messeinrichtung, der nötig ist, um den Probenkondensator zu kontaktieren und mit dem Messgerät zu verbinden, führt zu Störeinflüssen, die sich teilweise nur schwer bzw. nur mit hohem Aufwand reduzieren lassen. Dies führt zu einer Einschränkung der Messauflösung.

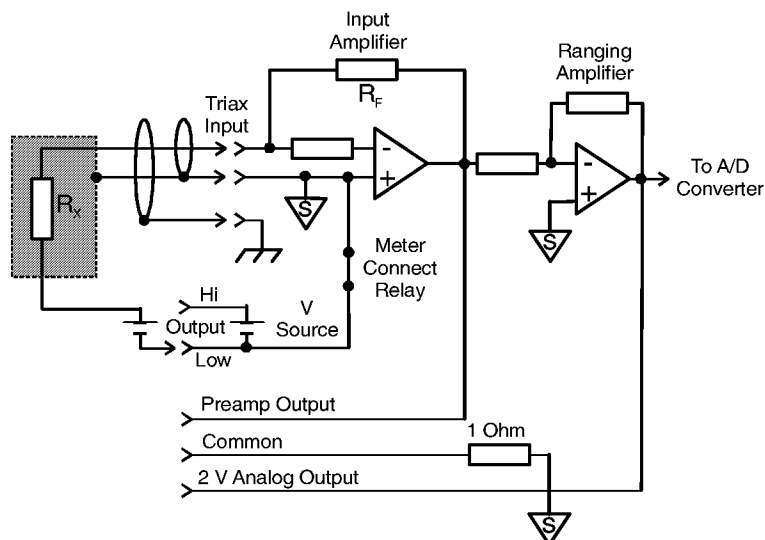


Abbildung 6.12: Verstärkerstufe des Keithley Elektrometer 6517A mit angeschlossener externer Spannungsquelle (Knick JS3010) und Probenkondensator R_X [164].

Im Allgemeinen kann ein reales Amperemeter durch die Schaltung in Abbildung 6.13 modelliert werden [165]. Die Störungen durch äußere Einflüsse werden durch den Strom I_E dargestellt. Dieser setzt sich aus verschiedenen Komponenten zusammen.

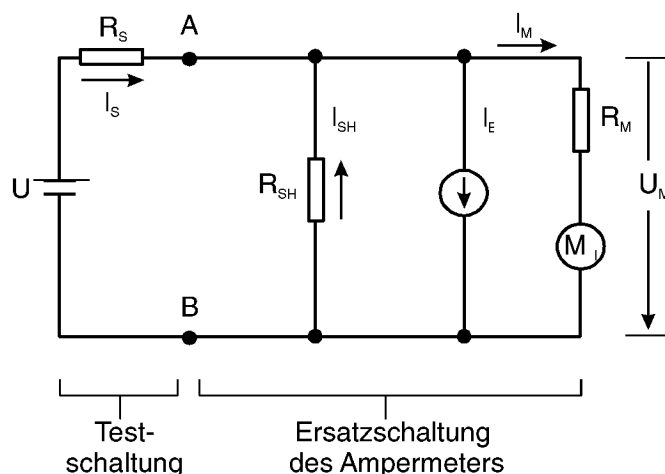


Abbildung 6.13: Ersatzschaltbild eines Amperemeters [165]. Der angezeigte Strom berechnet sich nach der folgenden Gleichung:

$$I_M = \frac{U}{R_S} - \frac{U_M}{R_S} - I_{SH} - I_E \pm \text{Unsicherheit}$$

I_M ist der angezeigte Strom, U/R_S ist der zu messende Strom, U_M/R_S ist der Fehlerstrom aufgrund des Spannungsabfall über dem Messgerät U_M . I_{SH} ist der Fehlerstrom durch einen parallelen Widerstand, I_E ist der Fehlerstrom der durch äußere Einflüsse generiert wird und der letzte Term ist die Unsicherheit der Messung.

In jedem Widerstand oder realen Leiter kommt es durch die thermische Elektronenanregung zu thermischem Rauschen, dem Johnson-Rauschen. Dieses Rauschen führt zu einem Fehlerstrom der sich nach Gleichung 6.14 berechnet.

$$I = \sqrt{\frac{4kT\Delta f}{R}} \quad (6.14)$$

Hierbei bezeichnet k die Boltzmannkonstante, T die Temperatur, Δf die Bandbreite des Rauschens und R den Widerstand.

Um den durch das thermische Rauschen verursachten Fehler klein zu halten, sollten die stromdurchflossenen Widerstände möglichst groß sein. Bei der Strommessung mit Hilfe der Shunt-Methode steht dies im Widerspruch zu der Forderung nach einem möglichst kleinen Shunt-Widerstand, um die Belastung des Messkreises so gering wie möglich zu halten. Um den Fehlerstrom zu reduzieren, kann darüber hinaus die Bandbreite des Messsignals eingeschränkt werden. Dies hat jedoch zur Folge, dass die Antwortzeit des Messgerätes verlängert wird. Die letzte Möglichkeit besteht in der Kühlung der Anlage. Dies macht jedoch einen hohen apparativen Aufwand nötig.

Durch die Reibung zwischen Leitern und Isolatoren werden Elektronen vom Leiter getrennt und es entstehen Ladungsinhomogenitäten, die zu ungewollten Strömen führen. Die sogenannten triboelektrischen Ströme können bis zu 10 nA betragen. Durch den Einsatz von rauscharmen Koaxialkabeln und die Vermeidung von Vibrationen kann dieser Effekt minimiert werden. Neben dem triboelektrischen Effekt kann auch der piezoelektrische Effekt zu Fehlerströmen führen. Dieser Effekt tritt unter Einfluss von mechanischer Spannung bei verschiedenen Keramiken (z.B. Bleizirkonattitanat) auf, aber auch bei Kunststoffen, die als Isolatoren verwendet werden. Die durch den piezoelektrischen Effekt verursachten Ströme können im Piko-Ampere-Bereich liegen.

Weitere Fehlerströme können durch elektrochemische Reaktionen entstehen, die durch Verunreinigungen wie z.B. Ätzlösungen oder Flussmittel auf Leiterplatinen verursacht werden. Diese Ströme können bis zu einigen nA betragen. Um Fehler durch derartige elektrochemische Effekte zu vermeiden bzw. zu minimieren, sollten alle verwendeten Komponenten im Messkreis möglichst sauber gehalten werden.

Die Verwendung verschiedener Materialien im Messkreis kann zu Thermospannungen von nicht vernachlässigbarer Größe führen. Ist es nicht möglich, den kompletten Messkreis aus einem Material zu fertigen (dies ist im Allgemeinen der Fall), sollte der Messkreis während der Messung möglichst auf konstanter Temperatur gehalten werden. Vor der Messung sollten die Messgeräte eine hinreichend lange Zeit warm laufen, um Temperaturdriften zu vermeiden.

Zeitlich veränderliche Magnetfelder in der Umgebung des Messplatzes können Ströme in den Messleitungen induzieren. Zu- und Rückleitungen zwischen Messgerät und Probe sollten daher eine möglichst kleine Fläche einschließen. Um die Einstreuung von elektromagnetischen Feldern zu vermeiden, muss der gesamte Messaufbau abgeschirmt werden. Dabei ist darauf zu achten, dass sich durch die Erdung der Schirmung keine Erdschleifen im Messkreis bilden.

Sind die zu messenden Proben hochohmig, wie dies bei den verwendeten Materialsystemen der Fall ist, können Fehler durch sogenannte Ableitströme, die parallel zum Messgerät oder zur Probe fließen, entstehen. Diese Ströme können durch eine gute Isolierung der Messanordnung zwar nicht vermieden, aber stark reduziert werden. Neben der Verwendung von hochwertigen Isolatormaterialien wie Saphir oder Teflon ist darauf zu achten, dass deren Oberflächen nicht verschmutzt werden (z.B. durch Öle und Salze der Haut bei Berührung), da die Oberflächenleitfähigkeit dadurch stark ansteigt. Eine weitere Möglichkeit, Ableitströme zu minimieren wird als „Guarding“ bezeichnet. Bei diesem Verfahren wird die Messleitung mit einem Schirm umgeben, der auf dem gleichen Potential liegt, wie die Messleitung selbst. Im Fall der verwendeten Feedback-Methode wird der Schirm der Messleitung mit dem Minus-Eingang des Stromverstärkers verbunden. Aufgrund des geringen Potentialunterschieds ($< 20 \mu\text{V}$ für das Keithley Elektrometer 6517A) zwischen Messleitung und Schirm ist der Ableitstrom über die Kabelisolierung nur noch sehr klein.

6.2.2. Leckstrommessapparatur

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein automatisierter Leckstrommessplatz zur elektrischen Charakterisierung von metallisierten Oxiddünnschichten aufgebaut (Abbildung 6.14). Die Anlage setzt sich aus den PC-gestützten Steuer- und Messgeräten, der Probenhalterung und den Armen zur Kontaktierung zusammen. Das schematische Blockschaltbild der Mess- und Steuergeräte findet sich in Abbildung 6.15. Der Probenhalter besteht aus einer Silberplatte, die zur Kontrolle der Temperatur gekühlt oder geheizt werden kann (175 bis 775 K). Diese Platte befindet sich auf einer xy-Verfahreinheit, mit der die Probe verfahren werden kann. Die Abmessungen der Probenhalterung ermöglichen Messungen an Proben mit Durchmessern bis zu 200 mm. Die auf einem Torsionslager gelagerten Messarme zur elektrischen Kontaktierung der Probe können mit Hilfe von Elektromagneten automatisch angehoben und abgesenkt werden (Abbildung 6.16). Dies erlaubt eine feine Kontrolle der Auflagekraft der Messspitzen und damit eine zerstörungsfreie Kontaktierung. Der gesamte Aufbau befindet sich in einer Vakuumkammer, die einerseits eine Kontrolle der Atmosphäre (Vakuum oder Gase) zulässt, andererseits die Apparatur vor äußeren Einflüssen (Licht, elektromagnetische Felder usw.) abschirmt. Um die Übertragung von Gebäudeschwingungen auf den Versuchsaufbau zu dämpfen, ist die Vakuumkammer auf einem schwingungsgedämpften Tisch aufgebaut.

Die einzelnen Messgeräte und Steuereinheiten der Anlage sind, wie aus Abbildung 6.15 ersichtlich, über RS 232 oder IEEE 488 Schnittstellen mit dem Steuer- und Datenerfassungs-Rechner (PC) verbunden. Die zur Steuerung und Datenerfassung benötigte Software wurde unter einer TestPoint-Umgebung programmiert. Der Einsatz der Standardschnittstellen sowie der recht einfach zu bedienenden TestPoint-Umgebung ermöglichen einen schnellen Austausch einzelner Komponenten sowie eine flexible Erweiterung der Apparatur.

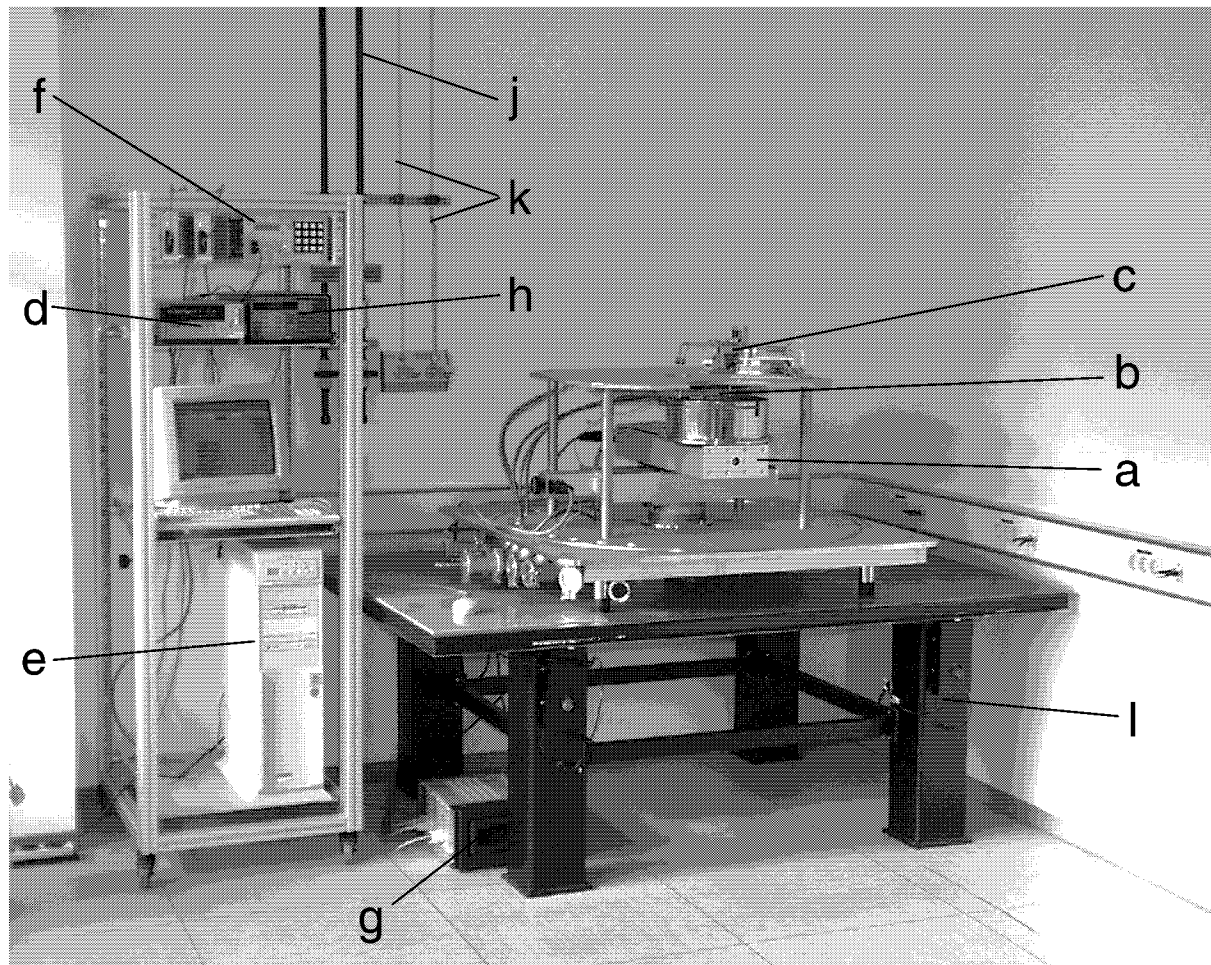


Abbildung 6.14: Foto der Messapparatur ohne Vakuumblocke. a) xy-Verfahrenseinheit, b) Probenhalterung mit Kühlung und Heizung, c) Messarme zur Kontaktierung der Probe, d) Spannungsversorgung und Elektrometer (Messkreis), e) PC zur Steuerung und Messdatenerfassung, f) Mikrocontrollersteuerung der Messarme, g) Mikrocontrollersteuerung der xy-Verfahrenseinheit, h) Temperaturregelung, j) Kühlwasser, k) Gase (Stickstoff und Argon), l) schwingungsgedämpfter Tisch.

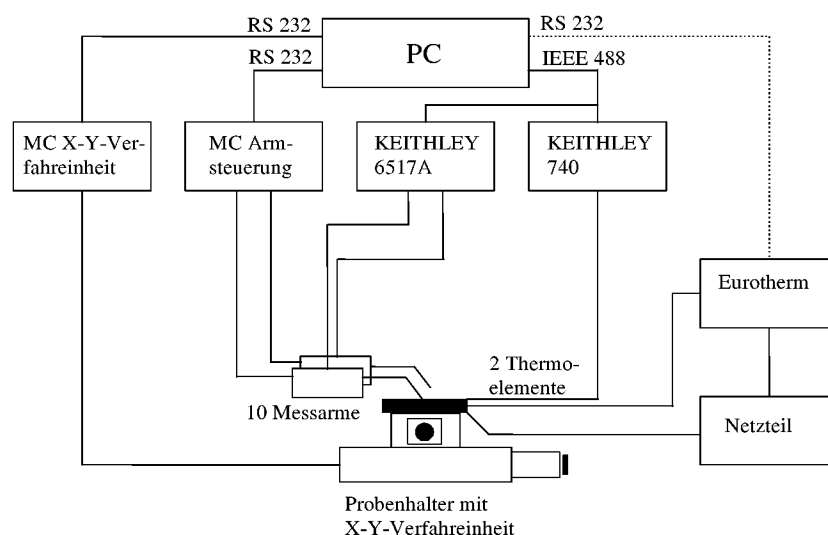


Abbildung 6.15: Schematisches Blockschaltbild der Mess- und Steuerkreise.

Zur statistischen Erfassung von Daten ist ein Ausbau auf bis zu zehn Messarmen möglich. Die Messnadel des Arms lässt sich mit Hilfe von zwei DC-Motoren in x- und y-Richtung

bewegen. Vier Magnetspulen ermöglichen das automatische Absenken und Anheben (z-Richtung) der Nadel (Abbildung 6.16).

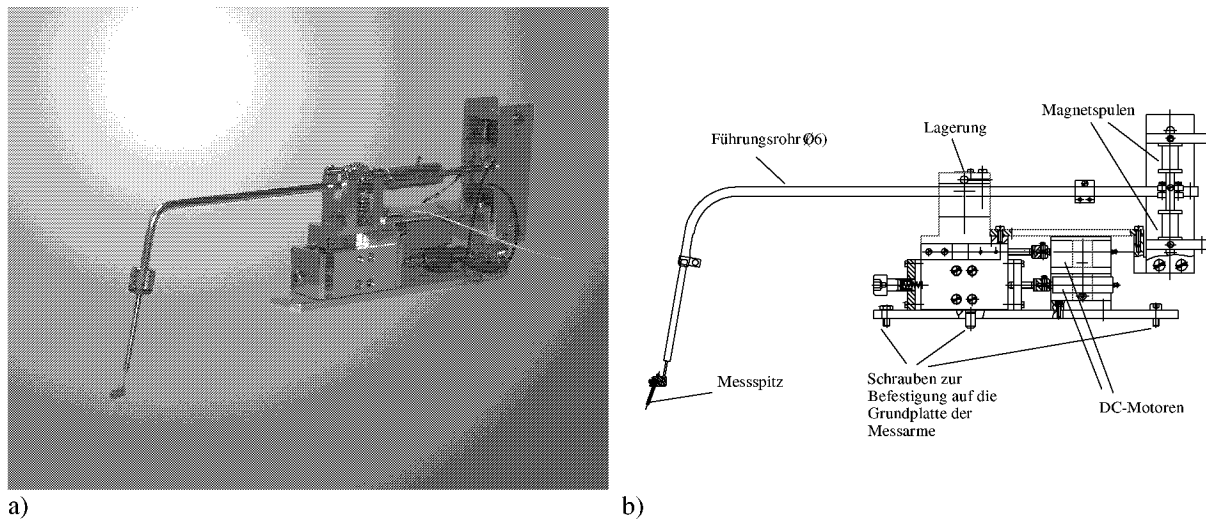


Abbildung 6.16: Automatischer Messarm zur Kontaktierung der Probe.

Sind die Abmessungen der MIM-Struktur einer Probe bekannt, kann nach der Eingabe von drei Eckpunkten eine vollautomatische Messreihe an verschiedenen Kontakten durchgeführt werden. Nach Erreichen der Messtemperatur wird die Probe positioniert und kontaktiert. Die Spannung, mit der die Struktur belastet wird, berechnet sich aus einer zeitabhängigen, frei wählbaren Funktion. Sie wird von einer Kalibrierungsmessquelle des Typs Knick JS 3010 bereitgestellt und kann Werte zwischen -30 und +30 V annehmen. Der Strom wird mit Hilfe eines Elektrometers der Firma Keithley (6517A) gemessen und zusammen mit Temperatur und Zeit durch die Software aufgezeichnet.

6.3. Leckstrommessungen

Zur elektrischen Charakterisierung von keramischen Dünnschichten mittels Leckstrom wird im Allgemeinen die Stromantwort auf einen Spannungssprung gemessen (siehe auch Kapitel 5.1). In Abhängigkeit von Messtemperatur und Messspannung ergibt sich aus diesen Daten die Feld- und Temperaturabhängigkeit des Leckstroms, mit deren Hilfe Rückschlüsse auf die für den Leckstrom verantwortlichen Transportmechanismen gezogen werden können (siehe Tabelle 5.1). Weitere Informationen ergeben sich aus der Abhängigkeit des Leckstroms vom verwendeten Elektrodenmaterial und der Untersuchung unterschiedlich dicker Schichten.

Da sich in den Experimenten gezeigt hat, dass die Versuchsführung (Verlauf der Messspannung, Historie der Messung) und die Datenauswertung (Temperatur- und Zeit-Fenster des zeitlich konstanten Leckstroms) Einfluss auf die Ergebnisse haben, wird dieser systematische Fehler im folgenden Kapitel diskutiert. Daran schließt sich die Darstellung der Messergebnisse der ans STO und BST durchgeführten Leckstrommessungen an.

6.3.1. Datenevaluation

Die Messung der Stromantwort auf einen Spannungssprung führt zu einem zeitabhängigen Strom, dessen Verlauf schematisch in Abbildung 5.2b dargestellt ist. Der Zeitpunkt, zu dem der Ladestrom sein Minimum, den gesuchten Leckstrom J_L annimmt, ist stark von der

Messtemperatur und der angelegten Feldstärke abhängig. Dies erschwert die automatische Auswertung der Daten.

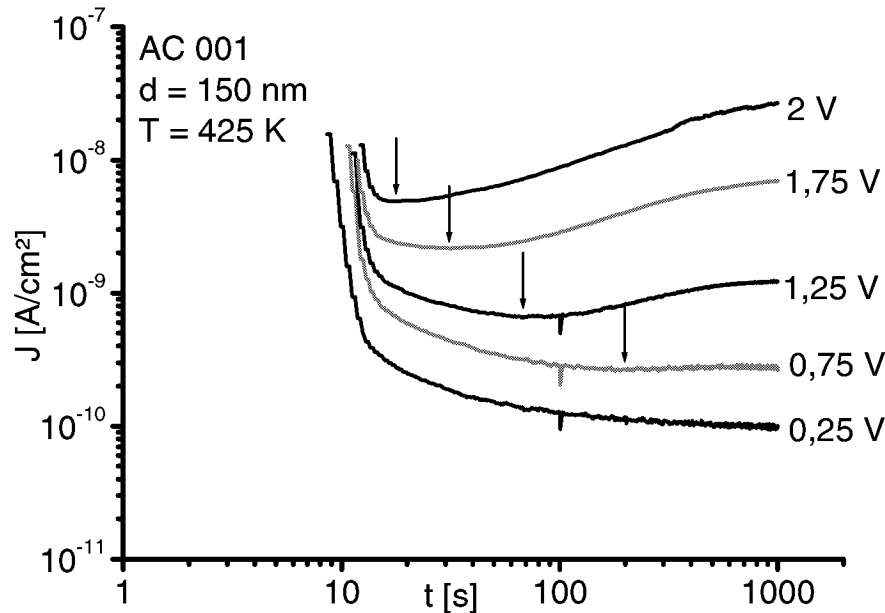


Abbildung 6.17: Zeitlicher Verlauf des Ladestroms für eine 150 nm dicke STO-Schicht bei einer Temperatur $T = 425 \text{ K}$ für fünf verschiedene Spannungen.

Wie die Messergebnisse in Abbildung 6.17 zeigen, liegt das Minimum des Stroms für eine Spannung $U = 0,25 \text{ V}$ bei einer Zeit, die größer als die Messzeit von 1000 s ist, und somit nicht erfasst wurde. Für kleine Temperaturen und Spannungen kann das Minimum des Leckstroms bei einer Zeit von einigen 10000 s liegen, wie es z.B. in der Messung aus Abbildung 5.2a der Fall ist. Mit steigender Spannung und Temperatur verschiebt sich das Leckstromminimum zu kleineren Zeiten, bis hin zu Zeiten, die unterhalb der zeitlichen Auflösung des Messgerätes liegen können. Die Tatsache, dass das Minimum zeitlich so stark variiert, führt bei einer automatischen Auswertung mit konstanten Messzeiten zu Fehlern, wie dies in Abbildung 6.18 verdeutlicht wird. In diesem Beispiel wurde die Stromantwort auf einen Spannungssprung einer 150 nm dicken STO-Probe bei einer Temperatur von $T = 310 \text{ K}$ für verschiedene Spannungen zwischen 0,1 und 1 V über einen Zeitraum von 10^5 s aufgezeichnet und für konstante Zeiten ausgewertet.

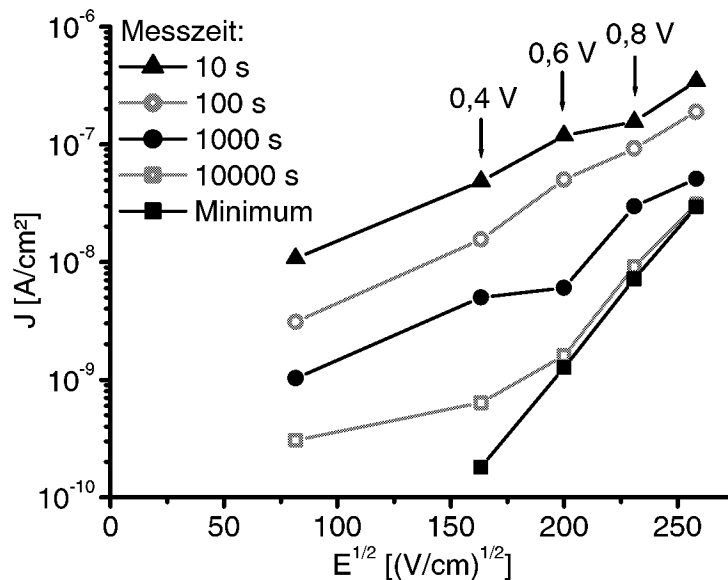


Abbildung 6.18: Auswertung der Leckstromkurven $J(t)$ für konstante Zeiten. Die Messung wurde an eine 150 nm Dicken STO-Probe mit La-Dotierung durchgeführt, deren Top-Elektroden nicht thermisch nachbehandelt wurden.

Wie diese Auswertung zeigt, nimmt der Strom selbst nach einer Messzeit von 10^4 s noch weiter ab. Nur bei der höchsten Spannung $U = 1$ V wurde das Minimum des Leckstroms $J_{\min}$ in der Messzeit von 10^5 s erreicht. Für die restlichen Spannungen ist $J_{\min}$ der kleinste gemessene Wert, der in diesem Fall mit dem letzten Messwert bei $t = 10^5$ s zusammenfällt. Die Auswertung der $J(t)$ -Kurven für 10, 100 und 1000 s führt zu Fehlern von mehr als einer Größenordnung. Wird eine Messung bei höheren Temperaturen und Spannungen durchgeführt, setzt die Degradation zu einem früheren Zeitpunkt ein und es kann wieder zu einem Anstieg des Stroms kommen. Auch in diesem Fall würde die Auswertung des Stroms zu konstanten Zeiten zu einem Fehler führen, obwohl die Messung ein Minimum enthält. Sind die zeitlichen Grenzen einer Messung festgelegt (zu kleinen Zeiten aufgrund der zeitlichen Auflösung des Messgerätes oder zu langen Zeiten aufgrund der Messdauer), so kann es vorkommen, dass die Stromantwort kein Minimum enthält. In diesem Fall ist der erste oder letzte Messwert dem Minimum am nächsten. Der Fehler, mit dem dieser Messwert behaftet ist, kann mit Hilfe der Steigung der $J(t)$ -Kurve abgeschätzt werden. Für die in Abbildung 6.18 dargestellten Messpunkte bei einer Spannung von 0,6 und 0,8 V ist der Unterschied zwischen dem Messpunkt bei 10^4 und 10^5 s nur sehr gering, das Minimum des Leckstroms wird daher nicht stark von diesem Wert abweichen. Bei einer Spannung von 0,4 V beträgt der Unterschied hingegen noch eine halbe Größenordnung. Dieser Wert ist somit mit einem größeren Fehler behaftet als die Werte für 0,6 und 0,8 V.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Auswertung der gemessenen Stromantwort zu konstanten Zeiten im Allgemeinen mit einem großen Fehler behaftet ist. Um den systematischen Fehler so klein wie möglich zu halten, sollten die $J(t)$ -Kurven daher zur Bestimmung des Minimums einzeln ausgewertet werden. Enthält die Kurve aufgrund der zeitlichen Beschränkung kein Minimum, so kann der Fehler, der bei der Verwendung des kleinsten Messwertes gemacht wird, durch die Steigung der Messkurve an der Stelle des kleinsten Wertes abgeschätzt werden.

6.3.2. Versuchsführung

Die Versuchsführung, d.h. die angelegte Spannungssequenz $U(t)$, sowie die Vorgeschichte der Probe können ebenfalls einen Einfluss auf die Messergebnisse haben. Wird an eine MIM-Struktur eine Spannung angelegt, kommt es zu einem Ladungstransport. Dieser Transport kann zu einer Ladungsverschiebung führen, so dass die Ladungsverteilung nach Abschalten der Spannung nicht der der jungfräulichen Probe entspricht. In diesem Fall ist das Verhalten der Struktur von der Vorgeschichte abhängig, die Probe hat ein Gedächtnis. Um den ursprünglichen Zustand der Probe wieder herzustellen, kann diese regeneriert werden [34], ähnlich dem Vorgang zur Endmagnetisierung von magnetischen Werkstoffen. Der Spannungsverlauf an der Probe wird aus Abbildung 6.19 deutlich. Im ersten Schritt wird die negative Messspannung so lange angelegt, wie die Messung selbst gedauert hat. Anschließend wird für die Hälfte der Messzeit die halbe Messspannung erst mit positivem, dann mit negativem Vorzeichen angelegt. Dieser Schritt wird mit abnehmender Spannungsamplitude und verkürzten Zeiten mehrmals wiederholt. Haben während der Messung irreversible Prozesse stattgefunden, wie dies z.B. bei der Degradation der Schicht vorkommt, lassen sich diese auch durch eine solche Regenerierung nicht rückgängig machen.

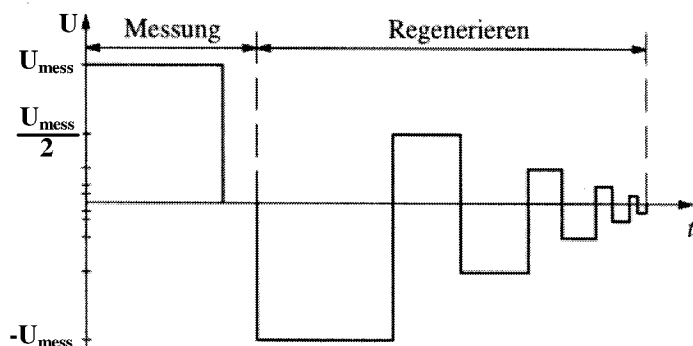


Abbildung 6.19: Spannungsverlauf an einer Dünnschichtprobe während der Messung und der Regenerierung.

Nachteil der Regenerierung ist der damit verbundene hohe Zeitaufwand. Die Gesamtmesszeit erhöht sich auf die vierfache Dauer der Messung ohne Regenerierung. Da die Messung bei kleinen Spannungen und Temperaturen jedoch sehr lange dauern kann, ist diese Methode nur begrenzt einsetzbar. Ideal wäre es, für jede neue Messung einen neuen, unbenutzten Kontakt zu verwenden, die Probe mit einem einfachen Spannungssprung (Abbildung 6.20a) zu belasten und die Stromantwort aufzunehmen. In diesem Fall können Effekte, die auf frühere Messungen zurückzuführen sind, ausgeschlossen werden. Diese Methode ist jedoch aufgrund der hohen Zahl an benötigten Kontakten und der damit verbundenen großen Streuung der Messungen für die Aufnahme von Messreihen weniger geeignet (siehe Abbildung 6.21).

In Abbildung 6.20 sind weitere mögliche Spannungssequenzen dargestellt. Ein weit verbreitetes Verfahren zur Bestimmung der Feldabhängigkeit ist die Belastung der Probe mit einer Spannung in Form einer Treppe (Abbildung 6.20b). Dieses Verfahren ist sehr zeitsparend, da die Probe zwischen den verschiedenen Spannungen weder depolarisiert noch regeneriert wird. Abhängig von der vermessenen Probe kann dies aufgrund der Ladungsverschiebung zu Fehlern in der Messung führen.

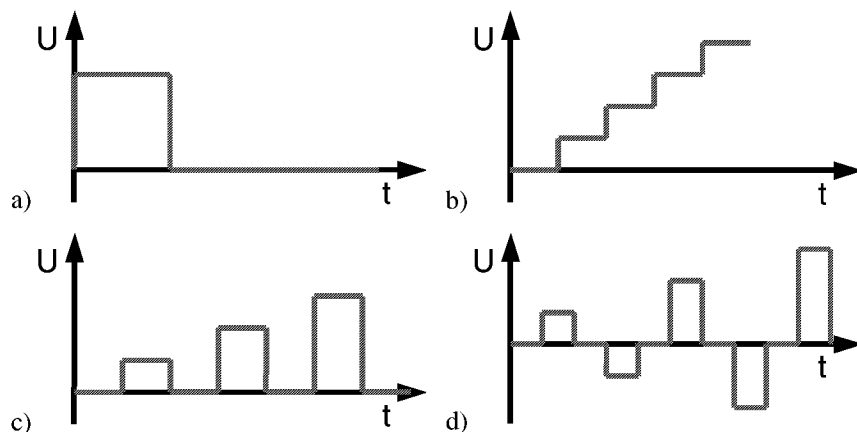


Abbildung 6.20: Verschiedene Spannungsverläufe zur Messung der Stromantwort einer Dünnschicht. a) Einzelner Spannungssprung. b) Einfache Treppe (unipolar). c) Treppe mit Depolarisation (unipolar). d) Treppe mit Depolarisation (bipolar).

Das Diagramm in Abbildung 6.21 zeigt den Vergleich zwischen einer Messung, bei der für jede Spannung ein neuer Kontakt verwendet wurde, und einer Messung bei der ein Spannungsverlauf in Form einer Treppe verwendet wurde. Im Gegensatz zu der Messung an einem Kontakt ist für die Einzelmessungen deutlich die Streuung aufgrund des Kontaktwechsels zu erkennen. Die Stufenhöhe der verwendeten Spannungstreppe betrug $\Delta U = 0,05 \text{ V}$ und die Länge $t = 1000 \text{ s}$. Für kleine Spannungen wurde daher das Minimum des Leckstroms nicht mehr erfasst. Der dargestellte Wert ist mit einem Fehler behaftet und wird etwas überschätzt. Die Steigung der $J(t)$ -Kurve in der doppellogarithmischen Darstellung betrug ungefähr $-0,04$, d.h. bei gleicher Steigung würde sich der Wert bei einer Messung mit

zehnfacher Messzeit um knapp 10 % ändern. Das selbe gilt für die Werte bei hohen Spannungen, wobei in diesem Fall bei einer zehnfach kürzeren Messzeit die Abweichung bei 5 % liegen würde.

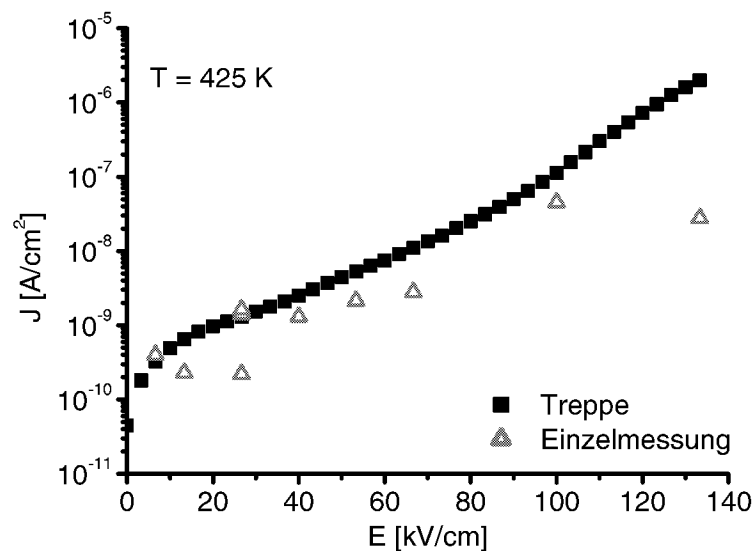


Abbildung 6.21: Feldabhängigkeit einer STO-Schicht der Dicke 150 nm bei einer Temperatur von $T = 425$ K. Die Fläche der Kontakte betrug $A = 1 \text{ mm}^2$. Die Höhe einer Spannungsstufe ist 50 mV und die Länge 1000 s. Die Dauer der Einzelmessungen variierte mit der angelegten Spannung und war deutlich länger als 1000 s.

Bei einem Spannungsverlauf in Form einer Treppe ist es nicht möglich, die Depolarisationsströme für die einzelnen Spannungsstufen zu messen. Dies ist nur für die maximale Spannung am Ende einer Messung möglich. Somit kann nicht verifiziert werden, ob die Polarisationsströme hinreichend abgeklungen sind. Abhilfe schafft hier ein Spannungsverlauf, wie er in Abbildung 6.20c dargestellt ist. In diesem Fall wird nach Anlegen einer Spannung die Probe erst wieder depolarisiert, bevor die nächst größere Spannung angelegt wird (unipolare Treppe mit Depolarisation). In Abbildung 6.22 ist ein Vergleich von Messungen mit Depolarisation und ohne Depolarisation gezeigt. Diese Messungen wurden hintereinander an einem Kontakt einer 55 nm dicken BST-Schicht bei einer Temperatur von 425 K durchgeführt. Zuerst wurde die Feldabhängigkeit des Leckstroms mit einer Spannungsfunktion nach Abbildung 6.20c und anschließend mit einer Spannungstreppe ohne Depolarisation gemessen. Abschließend wurde die erste Messung wiederholt. Der Leckstrom der Messung ohne Depolarisation ist bis zu einer Größenordnung größer als der der Messung mit Depolarisation. Dieser Unterschied könnte auf eine zumindest teilweise reversible Ladungsverschiebung zurückzuführen sein, die durch die Depolarisation der Probe rückgängig gemacht wird. Die dritte Messung zeigt vor allem bei hohen elektrischen Feldern eine Abweichung von der ersten Messung. Daraus lässt sich schließen, dass sich die Eigenschaften der Schicht während der Messung verändern, und somit die Historie der Probe bezüglich frühere Messungen an dem selben Kontakt eine Rolle spielt.

Um die Feldabhängigkeit des Leckstroms beider Polaritäten der Spannung zu erfassen, kann die in Abbildung 6.20d dargestellte Spannungsfunktion verwendet werden. Der Spannungsverlauf hat Ähnlichkeit mit der zu Beginn des Kapitels beschriebenen Spannungssequenz zur Regenerierung der Proben [34]. Abbildung 6.23 zeigt die Messpunkte einer solchen Messung. Beginnend bei kleinen Spannungen wurde die Probe abwechselnd mit negativer und positiver Spannung belastet, wobei die einzelnen Spannungsstufen durch einen Depolarisationsschritt voneinander getrennt wurden. Sollte es während der Messung in der Probe zu reversiblen Ladungsverschiebungen kommen, werden sie durch diese fast

symmetrische Messsequenz reduziert. Probleme bei der Anwendung einer solchen Messsequenz ergeben sich in Hinblick auf die Messapparatur, wenn eine Probe gemessen wird, deren Leckstrom stark von der Polarität der angelegten Spannung abhängt. Überschreitet der Strom in einer Richtung den anlagenspezifischen Maximalwert, so wird die Messung abgebrochen. In einem solchen Fall kann es zum Abbruch der Messung kommen, wenn der Strom in eine Richtung zu groß wird. Dies war z.B. bei den MIM-Strukturen aus Pt/STO/Al der Fall. Hier musste dann die unipolare Treppe mit Depolarisation zur Messung der Leckströme verwendet werden (Abbildung 6.20c).

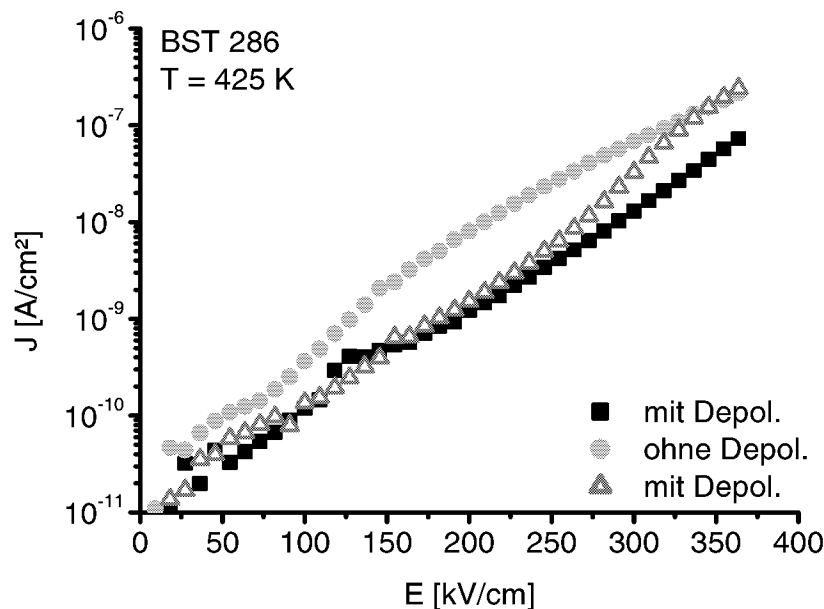


Abbildung 6.22: Unterschied der Feldabhängigkeit des Leckstroms für eine Spannungsfunktion mit und ohne Depolarisation der Probe. Die Messung wurde an einer 55 nm dicken BST-Schicht bei einer Temperatur von $T = 425$ K durchgeführt. Der Strom der Messung ohne Depolarisation ist bis zu einer Größenordnung höher als der mit Depolarisation der Probe.

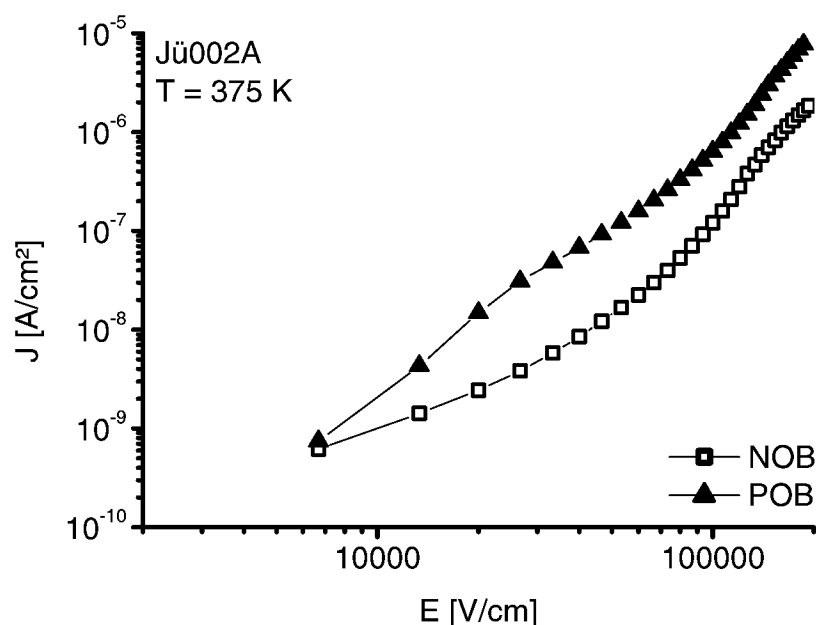


Abbildung 6.23: Feldabhängigkeit des Leckstroms in Abhängigkeit der Polarität der angelegten Spannung. Die Messung wurde an einer 150 nm dicken STO Probe mit La-Dotierung bei einer Temperatur $T = 425$ K durchgeführt. Sowohl die Bottom- wie auch die Top-Elektrode bestehen aus aufgedampftem Platin.

Wie diese Beispiele zeigen, sind die Ergebnisse der Leckstrommessung sowohl von der Messführung als auch von der Auswertung der $J(t)$ -Kurven abhängig. Während der Fehler, der sich bei der Datenevaluierung aufgrund des begrenzten Zeitfensters der Messung ergeben kann, für alle verwendeten Messsequenzen mit Hilfe der Messdaten abgeschätzt werden kann, ist der Fehler, der durch die Verwendung verschiedener Messsequenzen und der Reihenfolge

der durchgeführten Messungen entsteht, von der Probe abhängig. In diesem Fall ermöglicht ein Vergleich der Leckströme, die für verschiedene Spannungssequenzen gemessen wurden, eine Fehlerabschätzung. Der aus den $J(t)$ -Kurven extrahierte Strom einer Spannungssequenz in Form einer Treppe wird im Allgemeinen etwas größer sein als der einer unipolaren Treppe mit Depolarisation (im hier gezeigten Beispiel ist er etwa eine Größenordnung größer). Letzterer wird wiederum etwas von dem der bipolaren Treppe mit Depolarisation abweichen. Zusätzlich kommt es zu einem Fehler aufgrund der Streuung von Kontakt zu Kontakt. Diese Abweichung liegt in Allgemeinen unter einer halben Größenordnung, Einzelfälle mit größerer Abweichung kommen jedoch vor.

6.3.3. Feldabhängigkeit

Die Feldabhängigkeit des Leckstroms in STO-Dünnschichten wurde für Temperaturen zwischen 315 und 475 K aufgenommen. Top- und Bottom-Elektrode der Probe, deren Feldabhängigkeit in Abbildung 6.24 gezeigt ist, sind aus gesputtertem Platin. Die Probe wurde nach dem Aufbringen der Oberelektrode für 20 min. bei 1025 K unter Sauerstoffatmosphäre geglüht. Bei den dargestellten Messkurven handelt es sich um Messungen, bei denen die Spannung über der Probe so geschaltet war, dass die Bottom-Elektrode Kathode war. Dieser Fall (die Bottom-Elektrode ist die Kathode) wird in der weiteren Diskussion mit NoB (negativ on bottom) bezeichnet, der umgekehrte Fall wird mit PoB (positiv on bottom) bezeichnet.

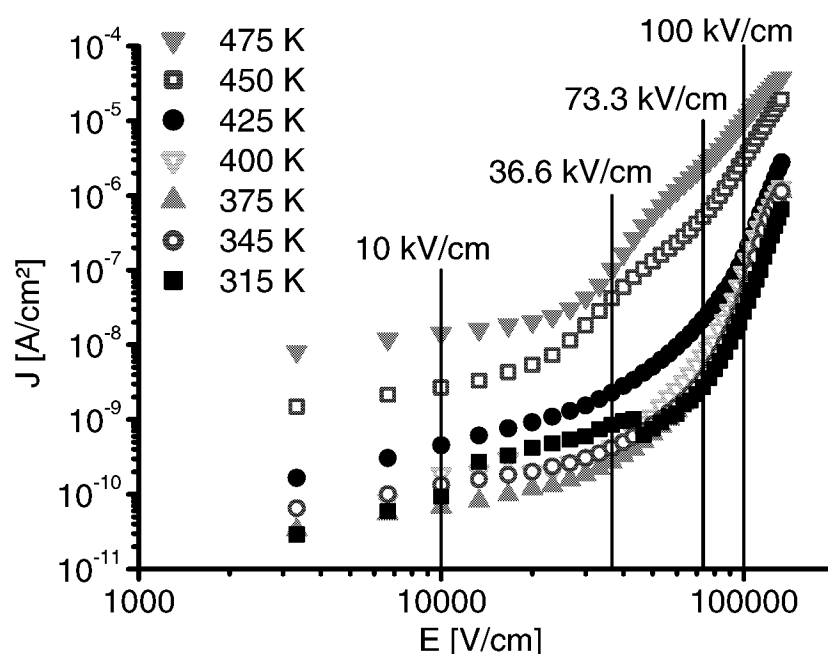


Abbildung 6.24: Feldabhängigkeit des Leckstroms einer 150 nm dicken STO-Dünnschicht bei verschiedenen Messtemperaturen. Die Fläche der Elektrode beträgt 1 mm^2 . Für die senkrecht eingezeichneten Linien konstanter Feldstärke wurden die Temperaturabhängigkeit des Leckstroms bestimmt.

Wie aus Abbildung 6.24 zu erkennen, haben die Messkurven für kleine elektrische Feldstärken ($E < 40 \text{ kV/cm}$) Steigungen, die teilweise kleiner als 1 sind. Mit zunehmender Feldstärke und abnehmender Temperatur nimmt die Steigung zu und erreicht Werte um 10. Darüber hinaus nimmt die Temperaturabhängigkeit steigender Feldstärke etwas ab. Die Auftragung der Messkurven im Schottky-Plot ($\ln(j)$ über $\sqrt{E}$) ist in Abbildung 6.25 dargestellt.

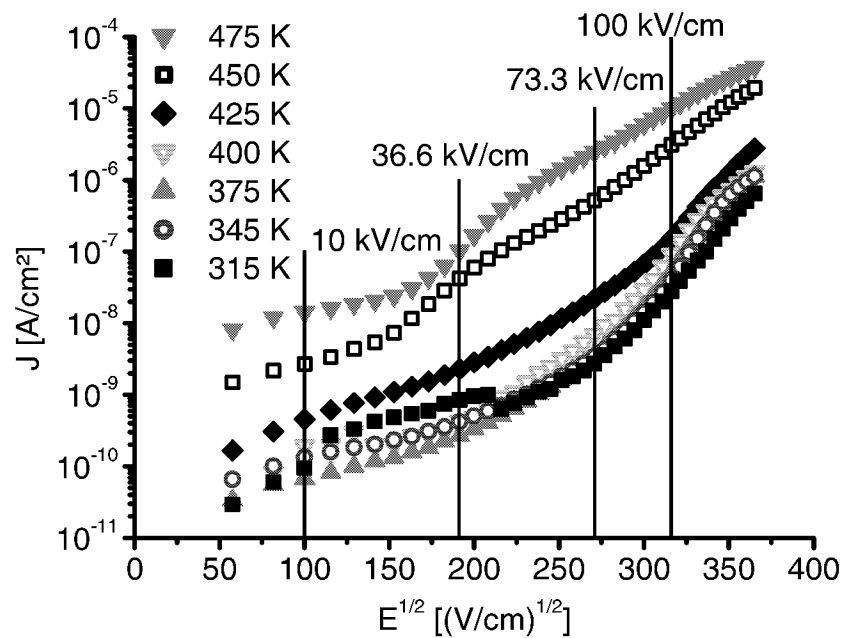


Abbildung 6.25: Feldabhängigkeit des Leckstroms einer 150 nm dicken STO-Dünnschicht bei verschiedenen Messtemperaturen in der Schottky-Auftragung bei verschiedenen Temperaturen. Die Fläche der Elektrode beträgt 1 mm^2 .

Wird aus der Steigung der Kurven mit Hilfe des einfachen Schottky-Modells (Gleichung 5.28) die Dielektrizitätskonstante extrahiert, so ergeben sich Werte, die kleiner als 1 und damit unphysikalisch sind.

Für die mittels MOCVD-Verfahren hergestellten BST-Schichten wurde die Feldabhängigkeit des Leckstroms ebenfalls für Temperaturen zwischen 315 und 475 K bestimmt. Die Kennlinien einer 55 nm dicken BST-Schicht mit Bottom- und Top-Elektrode aus gesputtertem Platin ist in Abbildung 6.26 dargestellt. Die Proben wurden wie die STO-Schichten nach der Herstellung der Top-Elektroden für 20 min bei 825 K unter Sauerstoffatmosphäre geglüht. Die Temperatur wurde so gewählt, dass sie unter der Abscheidetemperatur von 870 K lag. Die angelegte Spannung war so gepolt, dass die Bottom-Elektrode Kathode war (NoB).

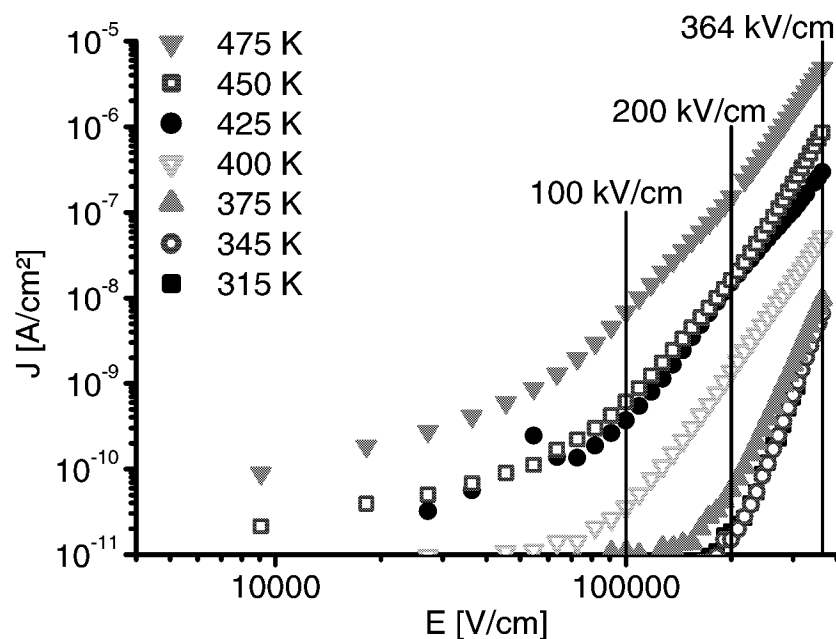


Abbildung 6.26: Feldabhängigkeit des Leckstroms einer 55 nm dicken BST-Dünnschicht bei verschiedenen Messtemperaturen. Die Fläche der Elektrode beträgt 1 mm^2 . Für die senkrecht eingezeichneten Linien konstanter Feldstärke wurden die Temperaturabhängigkeit des Leckstroms bestimmt.

Auch die Steigung der Messkurven an den BST-Proben nehmen mit steigender Feldstärke und abnehmender Temperatur zu. Sie liegt für kleine Feldstärken in der Größenordnung von 1 und

steigt bis auf Werte um 10 an. Für große Felder ($E > 100 \text{ kV/cm}$) liegen die Messwerte nahezu auf einer Geraden. In diesem Fall kann der Zusammenhang zwischen Leckstrom und elektrischem Feld durch ein Potenzgesetz beschrieben werden. Die Messwerte unterhalb einer Stromdichte von 10^{-11} A/cm^2 liegen an der Grenze der Messauflösung und wurden daher nicht dargestellt. Der Schottky-Plot der entsprechenden Messungen ist in Abbildung 6.27 dargestellt.

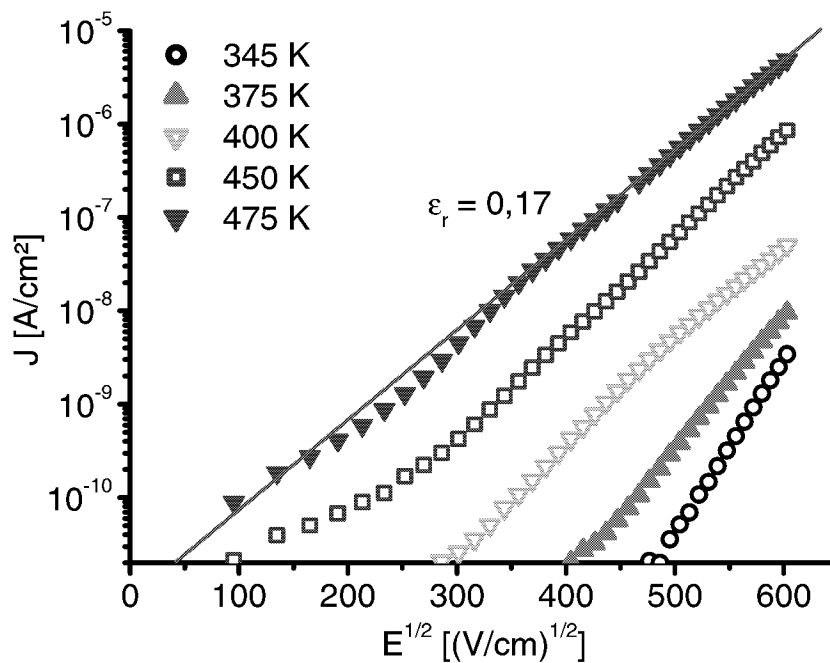


Abbildung 6.27: Feldabhängigkeit des Leckstroms einer 55 nm dicken BST-Dünnschicht bei verschiedenen Messtemperaturen in der Schottky-Auflage. Die Fläche der Elektrode beträgt 1 mm^2 .

In der Schottky-Auflage lassen sich die Messungen an den BST-Schichten fast über den gesamten Feldbereich durch eine Gerade annähern. Die aus der Steigung extrahierte Dielektrizitätskonstante ist aber wie bei den STO-Schichten kleiner als 1 und damit unphysikalisch. Da die Auswertung nach dem einfachen Schottky-Modell keine physikalischen Werte liefert, wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels auf die Darstellung im Schottky-Plot verzichtet und auf die allgemeinere doppellogarithmische Auflagerung zurückgegriffen.

6.3.4. Temperaturabhängigkeit

Aus den bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen J-E-Kennlinien (Abbildung 6.24 und 6.26) kann die Temperaturabhängigkeit des Leckstroms bestimmt werden, indem die Werte bei konstanter mittlerer Feldstärke über dem Kehrwert der Temperatur aufgetragen werden. In Abbildung 6.28 und 6.29 sind die Daten in Form eines Arrhenius-Plots aufgetragen, die sich für die gekennzeichneten Feldstärken (senkrechte Linien in Abbildung 6.24 und 6.26) ergeben. Sowohl für die STO- als auch die BST-Dünnschichten nimmt die Temperaturabhängigkeit des Leckstroms mit sinkender Temperatur ab. In erster Näherung kann das gemessene Temperaturverhalten des Leckstroms in zwei Bereiche unterteilt werden, in denen die Messkurven durch Geraden angenähert werden können. Die Grenze zwischen diesen liegt für die STO-Schichten bei einer Temperatur von ungefähr 400 K, während sie für die BST-Strukturen etwas niedriger liegt. Die Ursache für die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit des Leckstroms könnten zwei unterschiedliche

Leitungsmechanismen sein. Nimmt man eine thermische Aktivierung an, lassen sich die effektiven Aktivierungsenergien W_A^{eff} mit Hilfe von Gleichung 6.15 aus der Steigung m der Ausgleichsgeraden berechnen.

$$W_A^{\text{eff}} = -k m \quad (6.15)$$

Hierbei bezeichnet k die Boltzmann-Konstante.

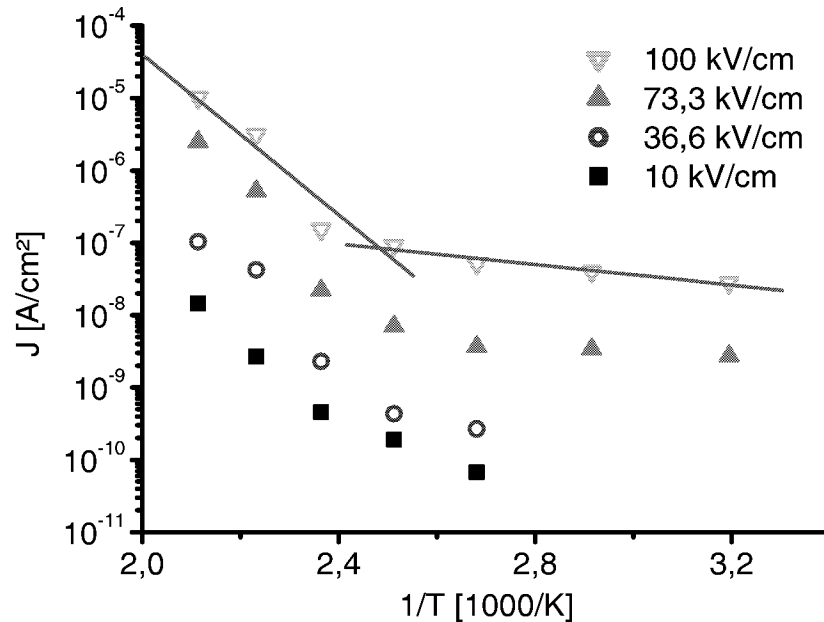


Abbildung 6.28: Temperaturabhängigkeit des Leckstroms einer 150 nm dicken STO-Schicht in Abhängigkeit der angelegten äußeren Spannung.

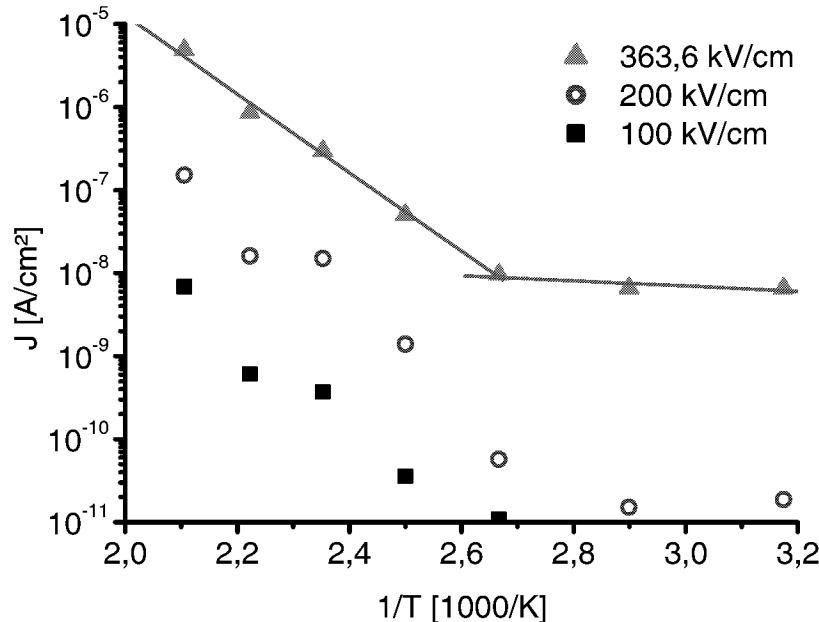


Abbildung 6.29: Temperaturabhängigkeit des Leckstroms einer 55 nm dicken BST-Schicht in Abhängigkeit der angelegten äußeren Spannung.

Die Anpassung der Temperaturabhängigkeit der STO-Schicht ergab für die hohen Temperaturen ($T > 400 \text{ K}$) effektive Aktivierungsenergien W_A^{eff} zwischen 1,1 und 1,4 eV. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der angelegten mittleren Feldstärke E und der effektiven Aktivierungsenergie ist nicht zu erkennen. Für Temperaturen unter 400 K lagen die Werte zwischen 0,1 und 0,3 eV. Die effektiven Aktivierungsenergien der BST-Schicht liegen für hohe Temperaturen zwischen 0,94 und 1,13 eV. Für niedrige Temperaturen liegen sie in der gleichen Größenordnung wie bei den STO-Schichten.

Trägt man die Temperaturabhängigkeit im Schottky-Plot ($\ln(J/T^2)$ über $(1/T)$) auf, so ergeben sich Kurven, die in ihrer Form nur unwesentlich von denen aus Abbildung 6.28 und 6.29 abweichen. In Abbildung 6.30 sind die Messwerte der STO-Probe im Schottky-Plot dargestellt.

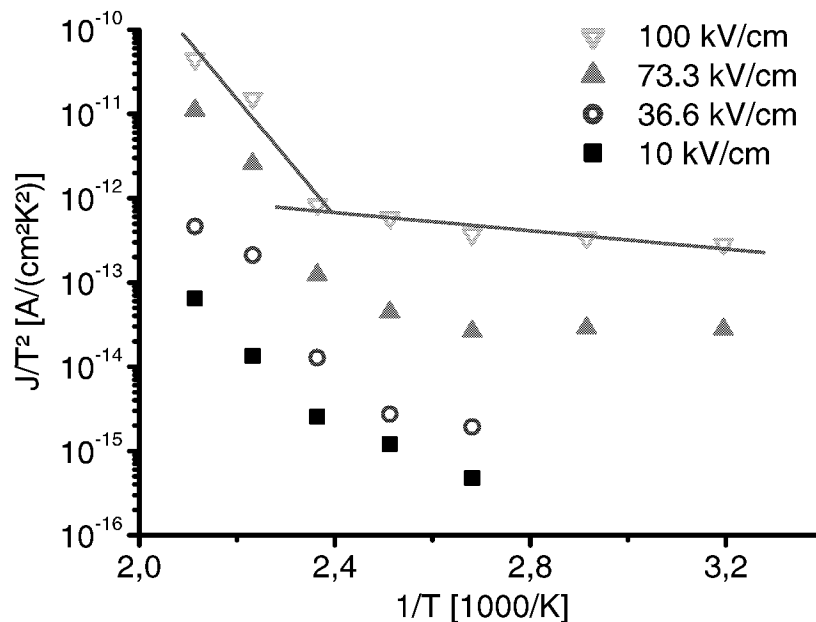


Abbildung 6.30: Temperaturabhängigkeit des Leckstroms einer 150 nm dicken STO-Schicht in Abhängigkeit der angelegten äußeren Spannung in der Schottky-Auftragung.

Durch die Auswertung der Steigung anhand des einfachen Schottky-Modells lässt sich die effektive Barrierenhöhe Φ_B^{eff} bestimmen. Für Temperaturen oberhalb von 400 K ergeben sich Werte zwischen 0,87 und 1,26 eV. Unter der Annahme einer Dielektrizitätskonstanten von 5,6 (entspricht der optischen Dielektrizitätskonstanten von STO oder BST) ergeben sich Barrierenhöhen Φ_B zwischen 0,89 und 1,31 eV. Da sich die Messkurven in den unterschiedlichen Auftragungen nur unwesentlich unterscheiden, wird hier auf die Darstellung der BST-Messungen im Schottky-Plot verzichtet. Die effektiven Barrierenhöhen für BST liegen im Bereich zwischen 0,87 und 1,06 eV und unter der Annahme der optischen Dielektrizitätszahl berechnen sich die Barrieren zu Werten zwischen 0,94 und 1,13 eV.

6.3.5. Dickenabhängigkeit

Der Einfluss der Dicke des Dielektrikums auf den Leckstrom wurde an BST-Schichten mit Dicken zwischen 20 und 110 nm untersucht. Ober- und Unterelektrode der MIM-Strukturen bestanden aus gesputtertem Platin und wurden nach der Herstellung für 20 min. bei 825 K unter Sauerstoffatmosphäre gegläht. Wie aus Abbildung 6.31 zu erkennen ist, nimmt der Leckstrom bei einem konstanten externen Feld mit der Dicke der Schicht zu. Diese Abhängigkeit wurde auch für Schichten gefunden, die unter anderen Prozessparametern abgeschieden wurden [114]. Gesputterte BST-Dünnschichten zeigen ein ähnliches Verhalten [166]. Im Gegensatz dazu hat [34] weder für STO- noch für BST-Schichten eine eindeutige Abhängigkeit des Leckstroms von der Dicke gefunden. Für ein homogenes Material, in dem die lokale Feldstärke $E(x)$ gleich der mittleren Feldstärke E ist, sollte sich für die in Kapitel 5.2 beschriebenen Transportmechanismen keine Dickenabhängigkeit ergeben, da in diese nur der Quotient von U/d , also das mittlere Feld E eingeht. Eine Ausnahme bildet hier der raumladungsbegrenzte Strom, der jedoch für den Leckstrom nicht in Frage kommt, da in den

Experimenten keine quadratische Abhängigkeit zwischen dem mittleren elektrischen Feld und dem Leckstrom gefunden wurde. Eine Abhängigkeit von der Dicke ergibt sich daher nur, wenn der Leckstrom nicht alleine vom Quotienten U/d abhängt, sondern weitere Abhängigkeiten von U oder d aufweist. Dies ist z.B. für inhomogene Schichten der Fall, in denen das lokale Feld $E(x)$ nicht gleich dem mittleren Feld $E = U/d$ ist. In Kapitel 7 wird näher auf das Verhalten einer Schicht mit inhomogener Dielektrizitätskonstanten eingegangen.

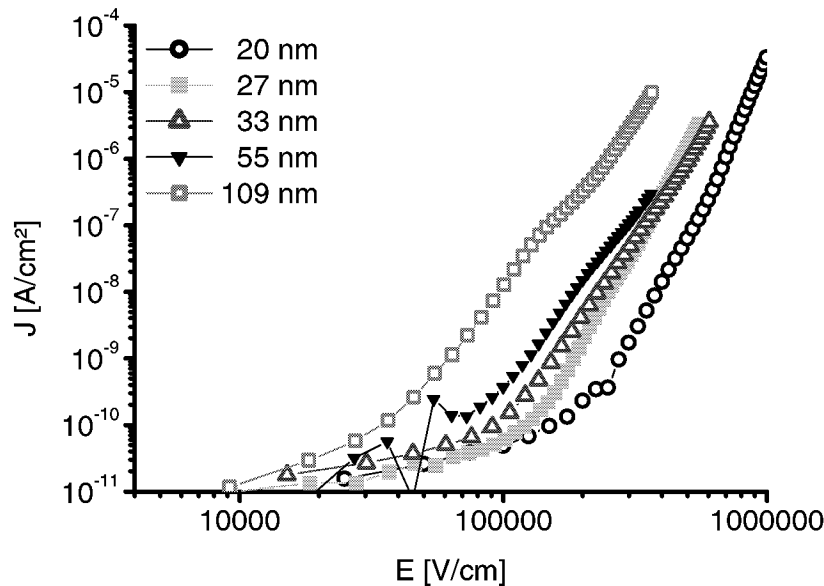


Abbildung 6.31: Abhängigkeit des Leckstroms von der Dicke des Dielektrikums einer BST-Struktur bei einer Temperatur von $T = 425$ K. Die Kontaktgröße betrug $A = 1$ mm².

6.3.6. Elektrodenabhängigkeit

Um den Einfluss der Elektroden auf den Leckstrom zu untersuchen, wurden STO-Schichten mit Top-Elektroden aus Platin, Aluminium und Gold hergestellt. Die Bottom-Elektrode aller MIM-Strukturen bestand aus Pt. Die Abhängigkeit des Leckstroms von der Polarität der angelegten Spannung gibt Auskunft über den Einfluss der Elektroden. Abbildung 6.32 zeigt die Abhängigkeit einer 150 nm dicken STO-Schicht, deren Unter- und Oberelektroden aus gesputtertem Platin bestehen (die Kennlinien für negative elektrische Felder wurden zur besseren Übersicht und Vergleichbarkeit auch im ersten Quadranten dargestellt). Die Schicht wurde nach Abscheidung der Top-Elektroden für 30 min. bei einer Temperatur von 1025 K unter Sauerstoffatmosphäre gegläht. Trotz der Verwendung des gleichen Elektrodenmaterials zeigt sich eine Unsymmetrie in den Leckströmen. Dies könnte z.B. auf die unsymmetrische Bottom- und Topelektrode zurückgeführt werden, z.B. aufgrund der unsymmetrischen Prozessierung.

Die Messungen in Abbildung 6.32 sind an einem Kontakt durchgeführt worden. Bei der ersten war die Bottom-Elektrode, bei der zweiten die Top-Elektrode die Kathode. Der Unterschied ist im Bereich um 30 kV/cm etwas größer als eine Größenordnung, während sich für hohe Felder die Steigung der Kurven unterscheidet.

Wie bei den STO-Schichten ist der Leckstrom auch bei den BST-Schichten von der Polarität der angelegten Spannung abhängig (Abbildung 6.33). Im Gegensatz zu den STO-Schichten, bei denen sich der Unterschied auf ungefähr eine Größenordnung belief, ist dieser bei den

BST-Schichten bis zu zwei Größenordnungen groß. Die Top-Elektrode wurde in diesem Fall für 20 min. bei 870 K unter Sauerstoffatmosphäre gegläht. Damit wurde die Top-Elektrode anders behandelt als die Bottom-Elektrode, die für 30 min. bei 925 K unter Sauerstoffatmosphäre getempert wurde.

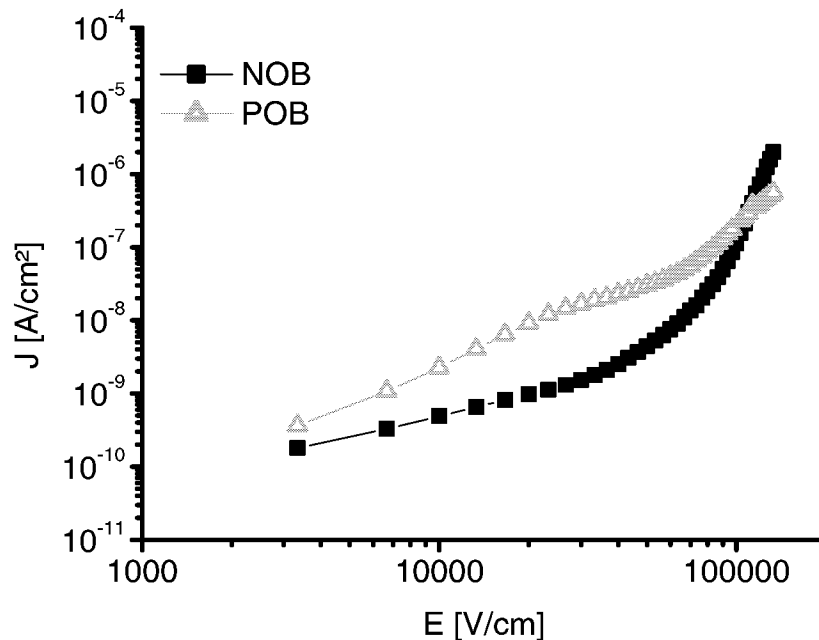


Abbildung 6.32: Feldabhängigkeit des Leckstroms in Abhängigkeit der Polarität der angelegten Spannung. Die Messung wurde an einer 150 nm dicken STO Probe bei $T = 425$ K durchgeführt. Top- und Bottom-Elektrode bestehen aus gesputtertem Platin.

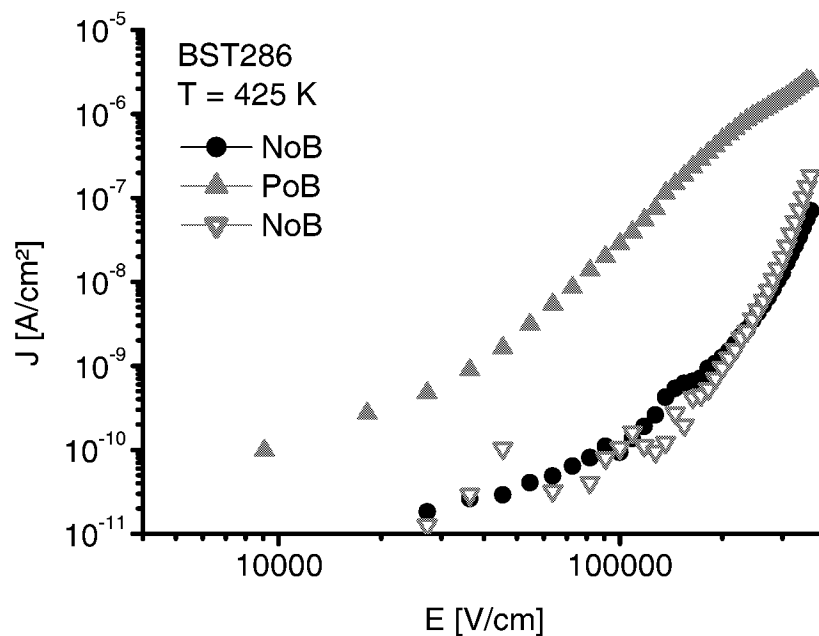


Abbildung 6.33: Einfluss der Polarität der angelegten Spannung auf den Leckstrom einer 55 nm dicken BST-Schicht mit Platin-Elektroden bei einer Temperatur von $T = 425$ K.

Besteht die Top-Elektrode aus Gold (Pt/STO/Au-Struktur), das nach der Abscheidung mittels Elektronenstrahlverdampfung für 20 min. bei 725 K unter Sauerstoff gegläht wurde, so zeigt der Leckstrom das in Abbildung 6.34 dargestellte Verhalten. Bei konstanter Messtemperatur ist der Leckstrom für kleine bis mittlere Feldstärken E annähernd gleich (der Unterschied ist kleiner als eine halbe Größenordnung). Mit steigender Feldstärke steigt der Leckstrom für den Fall, dass die Au-Elektrode die Kathode ist, etwas steiler an. Die Temperaturabhängigkeit der Leckströme nimmt mit steigender mittlerer Feldstärke E für beide Polaritäten der Spannung ab.

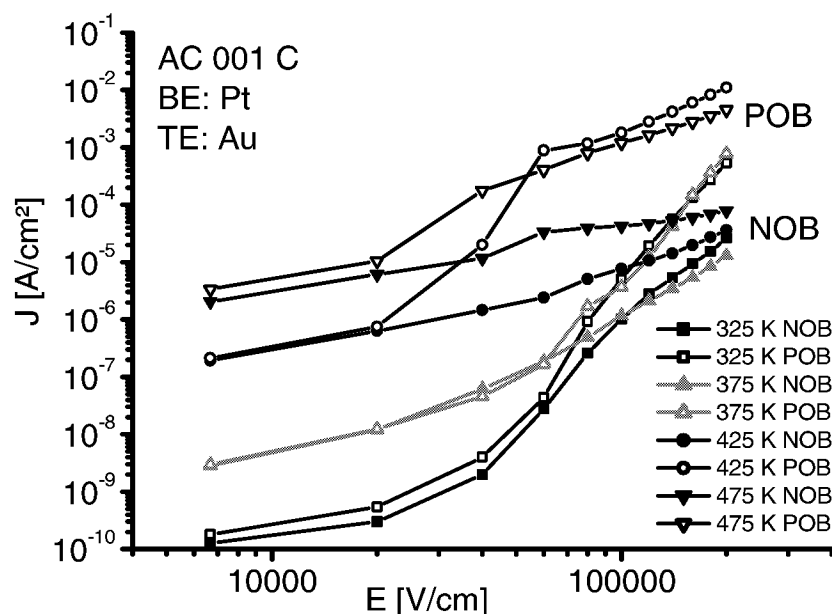


Abbildung 6.34: Feldabhängigkeit des Leckstroms für eine 150 nm dicke STO-Schicht mit Pt Bottom-Elektrode und Au Top-Elektrode.

Abbildung 6.35 zeigt die Feldabhängigkeit des Leckstroms einer Pt/STO/Al-Struktur der Dicke $d = 150$ nm. Für die mit POB (positiv on bottom) bezeichneten Kurven ist die Al-Elektrode die Kathode. Die Al-Elektroden wurden ebenfalls aufgedampft und anschließend für 30 min. bei 575 K unter Sauerstoffatmosphäre getempert. Ist die Al-Elektrode die Kathode (POB), so ist der Leckstrom im betrachteten Bereich wesentlich stärker vom Feld abhängig (größere Steigung) als dies für die Pt-Elektrode der Fall ist (NOB, negativ on bottom). Auch mit zunehmender Temperatur ändert sich an diesem Verhalten nichts. Die thermische Nachbehandlung der Schicht nach Aufbringen der Top-Elektrode wirkt sich zumindest bei kleinen Messtemperaturen deutlich auf den Leckstrom aus (Abbildung 6.36). Im Gegensatz zu Proben mit Pt Top-Elektroden erhöht sich der Leckstrom bei Proben mit Al Top-Elektroden nach der thermischen Behandlung unter Sauerstoffatmosphäre. Im Vergleich zu den Schichten mit Au und Pt-Topelektrode ist der Unterschied der Leckströme für verschieden gepolte Spannungen bei der Pt/STO/Al-Struktur am größten.

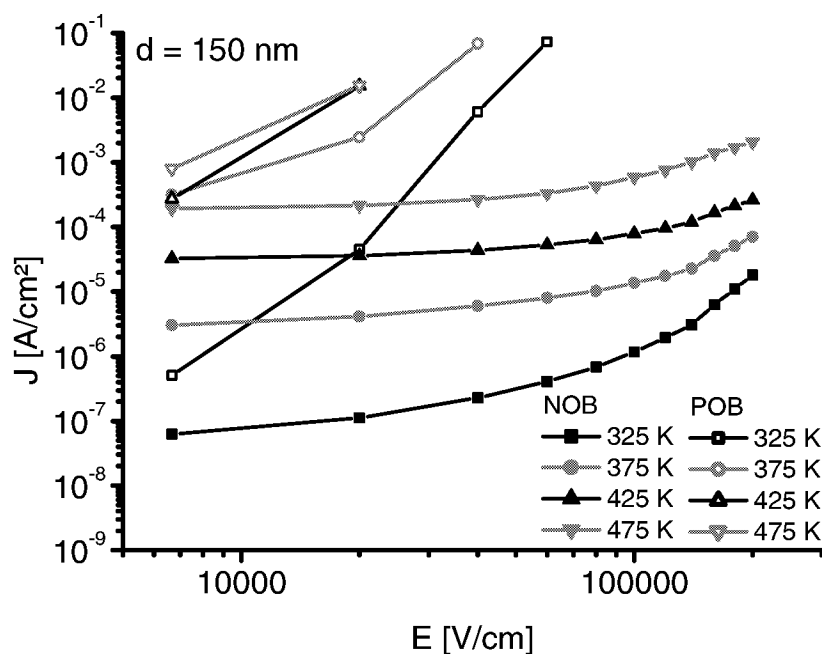


Abbildung 6.35: Abhängigkeit des Leckstroms vom Elektrodenmaterial für STO-Filme mit Platin Bottom- und Aluminium Top-Elektrode, gemessen bei Temperaturen zwischen 325 und 475 K. Die Probe wurde nach aufbringen der Top-Elektrode für 30 min. bei 575 K unter Sauerstoffatmosphäre geglüht.

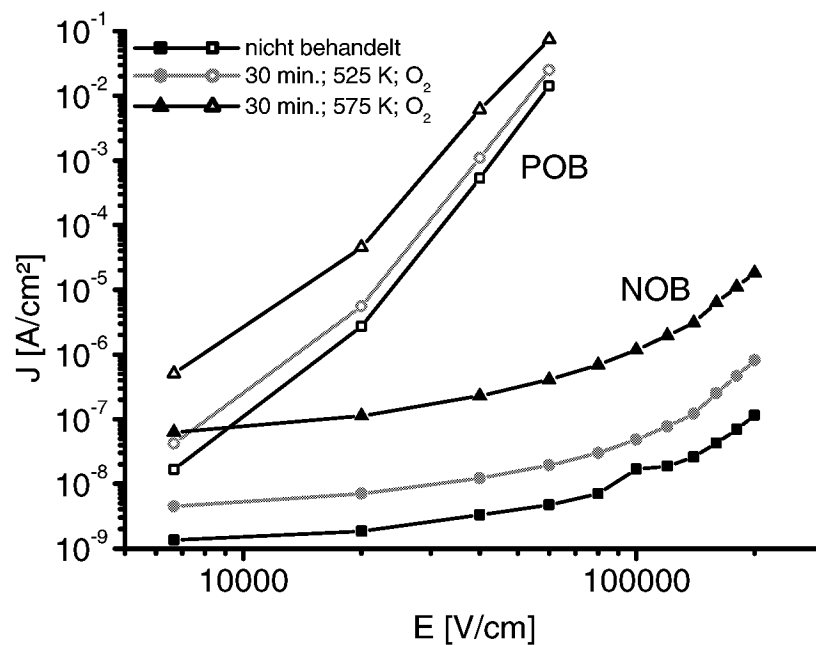


Abbildung 6.36: Abhängigkeit des Leckstroms von der thermischen Nachbehandlung für einen STO-Film mit Platin Bottom- und Aluminium Top-Elektrode, gemessen bei einer Temperatur von $T = 325 \text{ K}$.

Werden die STO-Schichten mit Top-Elektroden unterschiedlicher Materialien (Pt, Au und Al) bei der Leckstrommessung so gepolt, dass die Pt-Bottom-Elektrode Kathode ist (NoB), so ergibt sich wie in Abbildung 6.37 zu erkennen ist, auch eine Abhängigkeit vom Anodenmaterial. Wäre der Strom allein von der Barriere an der Kathode bestimmt, so sollten die Messungen alle auf einer Kurve liegen. Wie bei der Abhängigkeit vom Kathodenmaterial weist die Pt/STO/Pt-Struktur den geringsten Leckstrom auf, während die Pt/STO/Al-Struktur den größten Strom zeigt. Die Messergebnisse der Probe mit Au-Top-Elektrode liegen dazwischen. Die Steigung der Kurven nimmt von der Schicht mit Pt-Top-Elektrode zur Al-Top-Elektrode hin ab.

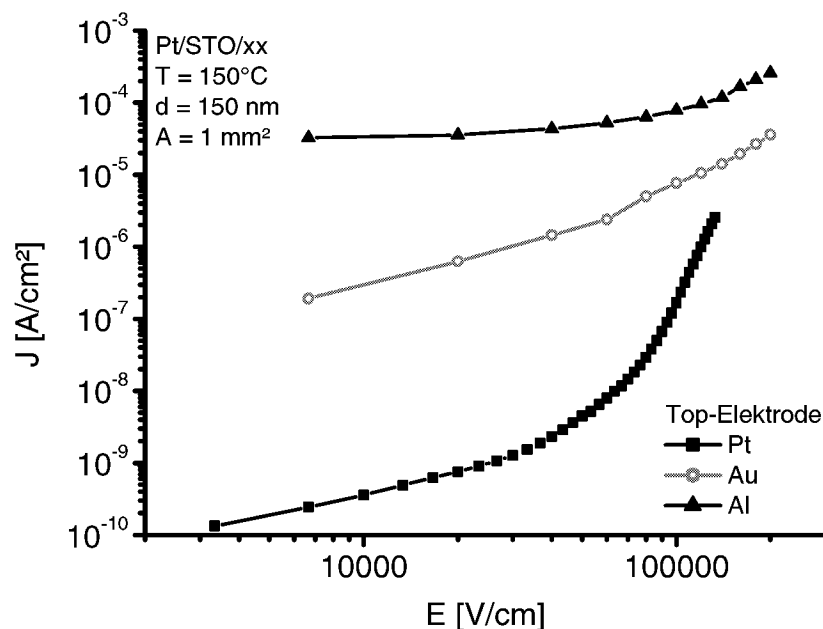


Abbildung 6.37: Abhängigkeit des Leckstroms einer 150 nm dicken STO-Struktur mit Pt-Bottom-Elektrode vom verwendeten Anodenmaterial. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von $T = 425 \text{ K}$ durchgeführt.

Neben den Metallelektroden können auch leitfähige Oxide wie z.B. Strontiumruthenat (SRO) oder Iridiumoxid als Elektrode verwendet werden. Das Leckstromverhalten für eine bis auf

die Pt-Top-Elektrode epitaktische Schicht aus SRO/BST/Pt, die mittels PLD hergestellt wurde, ist in Abbildung 6.38 gezeigt. Wird die Spannung so gepolt, dass die Bottom-Elektrode aus SRO die Kathode bildet, nimmt die Steigung der Kurve mit dem angelegten mittleren Feld leicht zu. Die Messungen, bei denen die Pt-Top-Elektrode als Kathode geschaltet war, ließen eine sinnvolle Auswertung in der vorgegebenen Messzeit von 1000 s pro Spannungsstufe nicht zu, da ein Minimum der $J(t)$ Kurve in der Messzeit nicht erreicht wurde und die Steigung der Kurve eine Fehlerabschätzung nicht erlaubte.

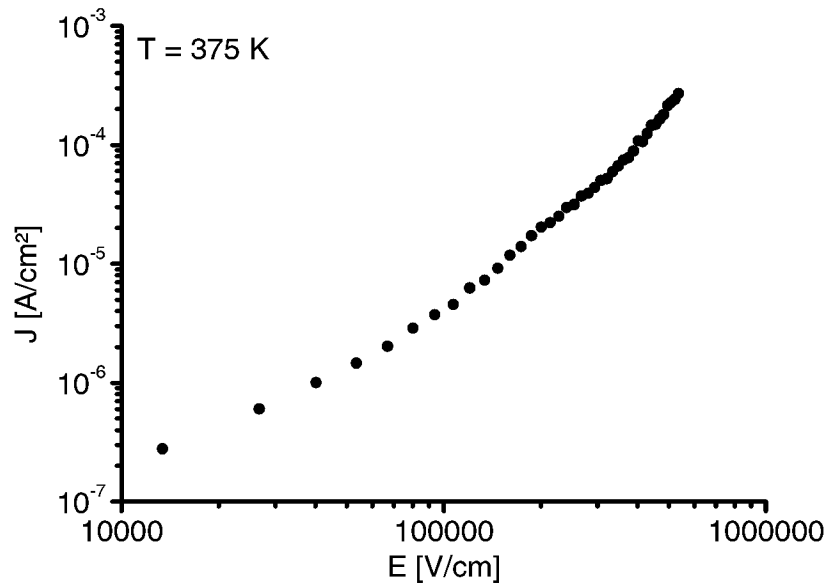


Abbildung 6.38: Abhängigkeit des Leckstroms vom Elektrodenmaterial einer auf Strontiumruthenat (SRO) mittels PLD abgeschiedenen BST-Dünnschicht der Dicke $d = 60 \text{ nm}$.

7. Diskussion und Modellierung der Leckstrommessungen

Die in Kapitel 5.2 beschriebenen Leitungsmechanismen weisen verschiedene Temperatur- und Feldabhängigkeiten auf. Dominiert ein Mechanismus den Stromtransport, liegen die Messwerte bei entsprechender Auftragung auf einer Geraden. Für die Feldabhängigkeit der Schottky-Emission wäre z.B. die Auftragung von $\ln(J)$ über $(\sqrt{E})$ sinnvoll (z.B. Abbildung 6.27), während für die Fowler-Nordheim-Emission die Auftragung von $\ln(J/E^2)$ über $(1/E)$ (z.B. Abbildung 7.7) gewählt würde. Das selbe gilt für die Temperaturabhängigkeit. Im Falle der Schottky-Emission würde die Auftragung von $\ln(J/T^2)$ über $(1/T)$ (z.B. Abbildung 6.30) zu einer Geraden führen. Aus der Steigung und dem Ordinatenabschnitt der Geraden lassen sich Eigenschaften des Schichtsystems bestimmen. Eine eindeutige Identifikation des dominierenden Transportmechanismus ist jedoch nicht immer möglich. Dies liegt zum einen an der Streuung der Messwerte, zum anderen aber auch an der starken Dominanz des Exponentialterms. Wird z.B. anstelle der oben erwähnten Auftragung für die Temperaturabhängigkeit der Schottky-Emission die Auftragung $\ln(J)$ über $(1/T)$ (z.B. Abbildung 6.28) gewählt, so werden auch in diesem Fall die Messwerte nahezu auf einer Geraden liegen. Darüber hinaus sind die in Kapitel 5.2 beschriebenen Mechanismen für ideale Bedingungen abgeleitet worden. Die durchgeführten Messungen an elektrokeramischen Dünnschichten zeigen jedoch, dass der Leckstrom sowohl vom Elektrodenmaterial als auch von den intrinsischen Eigenschaften der Schicht abhängig ist.

Ein Modell zur Beschreibung des Leckstroms in STO-Dünnschichten wird in [34] hergeleitet. Ausgangspunkt ist ein Energiebändermodell, wie es für Halbleiter verwendet wird. Mit der Annahme, dass die Störstellenkonzentration der akzeptordotierten STO-Schichten für den Aufbau einer Raumladungszone nicht ausreicht, um eine signifikante Bandverbiegung zu erzeugen, ergibt sich ein Modell mit quasi flachen Bändern. Ein schematischer Verlauf der Leitungsbandkante für eine Ti/STO/Pt-Struktur und deren Abhängigkeit von der angelegten Spannung nach diesem Modell ist in Abbildung 7.1 gezeigt. Wegen der angenommenen Verarmung an freien elektronischen Ladungsträgern wird der Strom in diesem „Doppel-Dioden“-Modell durch die Differenz der an den beiden Elektroden injizierten Ströme (Schottky- und Tunnel-Emission) beschrieben. Daraus folgt für kleine Spannungen eine ohmsche Kennlinie, während der Strom bei großen Spannungen für Elektronen durch die Kathodenbarriere bestimmt wird.

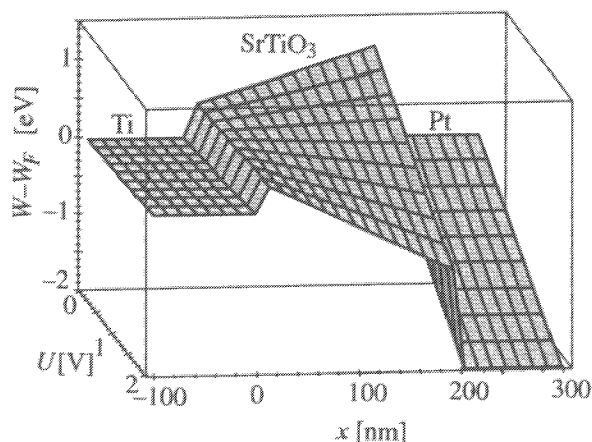


Abbildung 7.1: Schematischer Verlauf der Leitungsbandkante für eine Ti/STO/Pt-Struktur und deren Abhängigkeit von der Spannung (die Ti-Elektrode wirkt als Kathode). Aufgrund der vollständigen Verarmung der Dünnschicht an freien Ladungsträgern, bilden sich neutrale Kontakte mit einer Barrierenhöhe von 0,4 eV an der Ti- und 1,2 eV an der Pt-Elektrode. Für kleine Spannungen ist der Strom ohmsch, während er für große Spannungen durch die Kathoden-Barriere begrenzt wird [34].

Für hohe Felder, in denen der Strom durch die Kathoden-Barriere bestimmt wird, leitet Dietz auf der Basis der Arbeit von Murphy und Good eine allgemeine Injektionsgleichung ab [167]. Für eingeschränkte Feld- und Temperaturbereiche geht diese nur numerisch lösbare Gleichung in die Schottky- oder die Fowler-Nordheim-Näherung über. Ein ähnliches Modell, das auch eine Kombination aus thermionischer Emission und Tunnel-Emission beinhaltet, wird in [133] diskutiert.

Dietz gibt in seiner Arbeit Temperatur-Feldbereiche an, in denen die Schottky- und die Fowler-Nordheim Näherung Gültigkeit haben. Für eine STO-Schicht mit Pt-Elektroden wird diese in Abbildung 7.2 gezeigt. Das schraffierte Rechteck bezeichnet den Bereich, in dem die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen liegen. Sie liegen zum größten Teil im Gültigkeitsbereich der Schottky-Näherung. Für hohe Felder muss die Näherung um einen kleinen Beitrag korrigiert werden, der durch Tunneln entsteht.

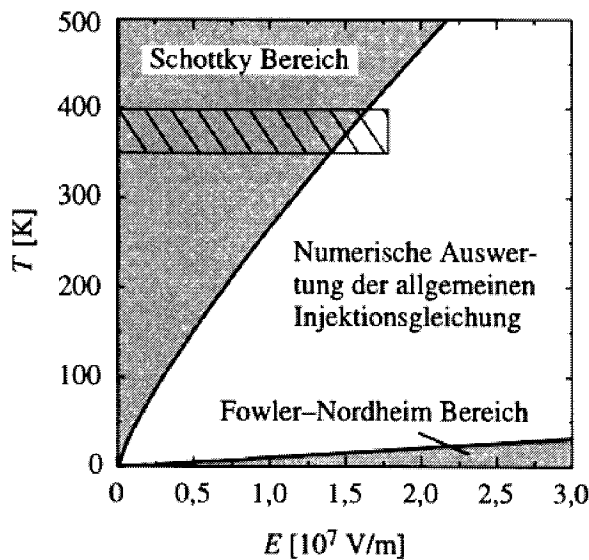


Abbildung 7.2: Gültigkeitsbereich der Schottky- und der Fowler-Nordheim Näherung für eine Pt/STO/Pt-Struktur. Die schraffierte Fläche ist der Temperatur-Feldbereich in dem die durchgeführten Messungen liegen.

7.1. Herkömmliche Transportmodelle

Aufgrund der Betrachtungen des letzten Abschnitts ist eine Auftragung der gemessenen Feldabhängigkeit in Form eines Schottky-Plots, d.h. $\ln(J)$ über $\sqrt{E}$ sinnvoll (siehe Gleichung 7.1), da die durchgeführten Messungen im Temperatur-Feldbereich der Schottky-Näherung liegen und somit in dieser Auftragung eine Gerade ergeben sollten.

$$\ln(J) = \underbrace{\ln(A^*T^2) - \frac{e_0\Phi_B}{kT}}_{\text{Ordinatenabschnitt}} + \underbrace{\frac{1}{kT} \sqrt{\frac{e_0^3}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{opt}}}}_{\text{Steigung}} \cdot \sqrt{E} \quad (7.1)$$

Während sich in dieser Auftragung die Feldabhängigkeit der BST-Dünnschicht bei konstanter Temperatur recht gut durch eine Gerade beschreiben lässt (Abbildung 7.3b), wurde die der STO-Probe durch zwei Geraden approximiert. Wie aus der Gleichung 7.1 zu erkennen ist, lässt sich aus der Steigung der Geraden die optische Dielektrizitätskonstante ϵ_{opt} der elektrokeramischen Dünnschicht bestimmen. Für die STO-Schichten führt dies, abhängig vom ausgewählten Feldbereich und der Messtemperatur, zu Werten zwischen 0,03 und 0,2.

Die Auswertung der BST-Kurven ergibt für die verschiedenen Temperaturen zwischen 345 und 475 K Dielektrizitätszahlen im Bereich von 0,1 bis 0,17. Diese Werte sind wesentlich kleiner als die optische Dielektrizitätskonstante ϵ_{opt} , die für BST bzw. STO bei ungefähr 5,6 liegt. Darüber hinaus sind die Werte, da sie kleiner als 1 sind, unphysikalisch. Die Messung an einer SRO/BST/Pt-Struktur, deren Feldabhängigkeit bei einer Temperatur von $T = 375$ K gemessen wurde, führt zu einer Dielektrizitätszahl von $\epsilon_r = 1,4$ (Abbildung 7.4). Damit ist sie zwar nicht unphysikalisch aber doch deutlich kleiner als die optische Dielektrizitätszahl von 5,6.

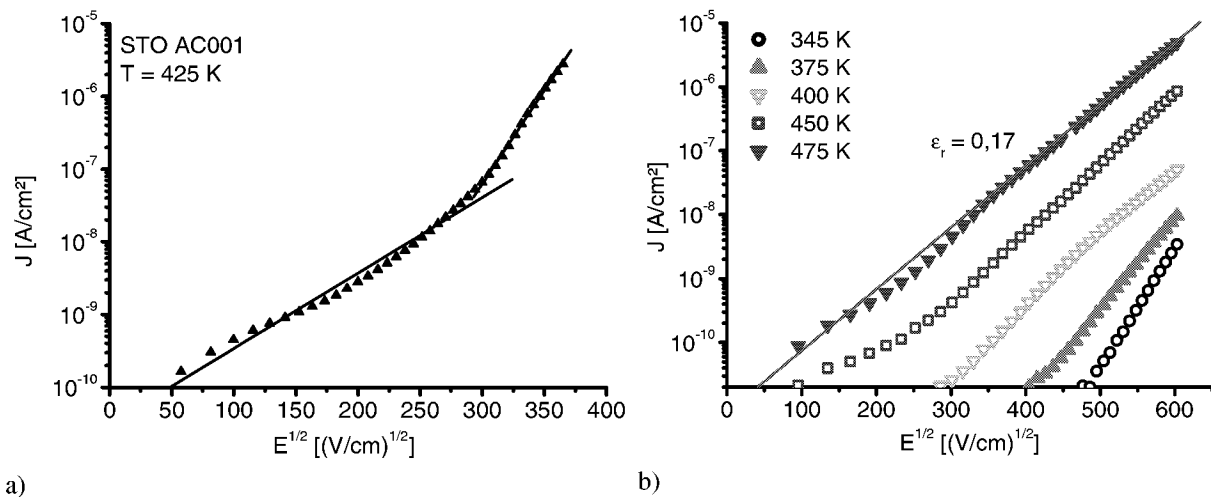


Abbildung 7.3: Feldabhängigkeit des Leckstroms in der Darstellung des Schottky-Plot. a) STO-Schicht mit einer Dicke $d = 150$ nm bei einer Temperatur von $T = 425$ K. b) Leckströme für einen 55 nm dicke BST-Schicht bei verschiedenen Temperaturen zwischen 345 und 475 K.

Aus den Schnittpunkten der Ausgleichsgeraden mit der Ordinate, lassen sich Informationen über die Barrierenhöhe Φ_B und die Richardson-Konstante A^* gewinnen. Dazu muss jedoch eine der beiden Größen festgelegt werden. Wird der Richardson-Konstanten der theoretische Wert von $120 \text{ A}/\text{cm}^2\text{K}^2$ zugewiesen, ergeben sich für die STO-Strukturen Barrierenhöhen zwischen $\Phi_B = 1,5$ bis $1,88$ eV. Für die BST-Schichten belaufen sich die Werte auf $\Phi_B = 1,76$ bis $1,84$ eV. Die Barrierenhöhen liegen somit über dem Wert, der sich aus der Austrittsarbeit des Metalls W_M und der Elektronenaffinität des Dielektrikums $e_0\chi$ berechnet ($\Phi_B = W_M - e_0\chi \approx 1,3$ eV). Darüber hinaus würde man für eine Barriere, die größer als der halbe Bandabstand ist, ($\Phi_B > E_g/2 \approx 1,7$ eV) Löcherinjektionen an der Anode erwarten. Die Auswertung der Leckstrommessung an der SRO/BST/Pt-Struktur ergibt eine Barrierenhöhe Φ_B von $1,04$ eV für den Fall, dass die SRO-Elektrode als Kathode wirkt.

Auch wenn die Messwerte qualitativ den Verlauf eines durch die Schottky-Emission begrenzten Stroms zeigen, führen die extrahierten Parameter zu Werten, die unrealistisch und teilweise sogar unphysikalisch sind. Vor allem durch die hohe Steigung ergeben sich Werte für die Dielektrizitätszahl, die kleiner 1 sind. Abhilfe würde hier ein gegenüber dem mittleren Feld $E = U/d$ erhöhtes Feld am injizierenden Kontakt schaffen (siehe Kapitel 7.2). Das einfache Modell der Schottky-Emission ist daher zur Beschreibung der Feldabhängigkeit nicht geeignet.

Wird die Temperaturabhängigkeit der gemessenen Leckströme aus der Sicht der Schottky-Emission diskutiert, so ist die halblogarithmische Darstellung in Form eines Arrhenius-Plots

($\ln(J/T^2)$ über $(1/T)$) sinnvoll. Abbildung 7.5 zeigt die Messwerte für die STO- und BST-Dünnschichten.

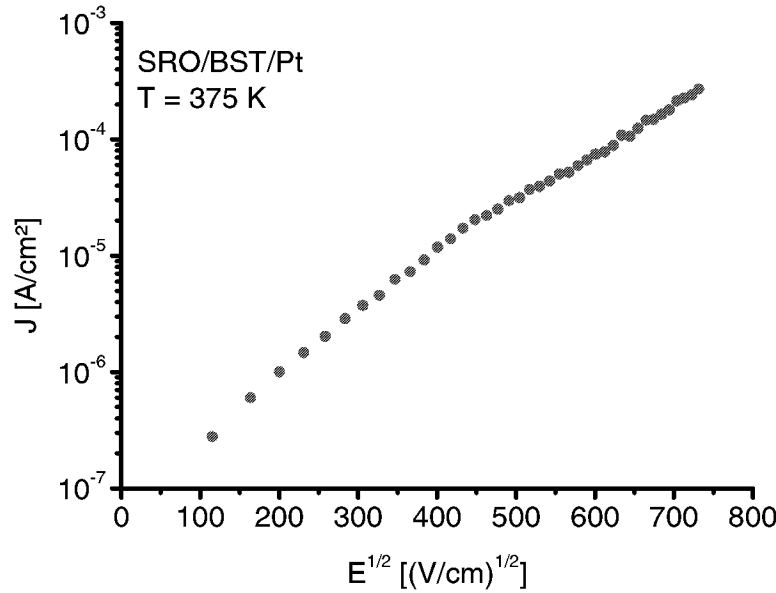
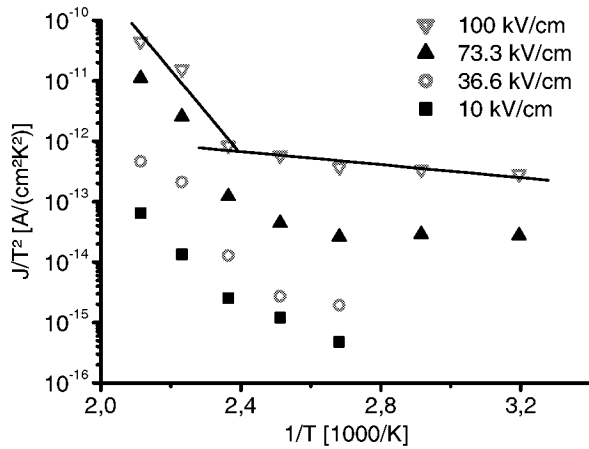
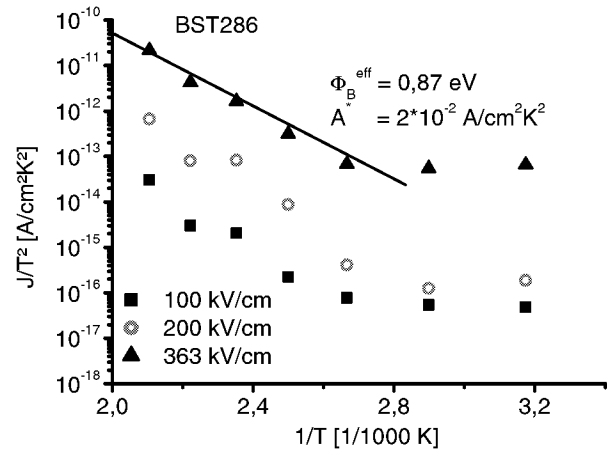


Abbildung 7.4: Schottky-Plot der Feldabhängigkeit einer SRO/BST/Pt-Struktur der Dicke $d = 60$ nm bei einer Messtemperatur von $T = 375$ K.



a)



b)

Abbildung 7.5: Schottky-Plot der Temperaturabhängigkeit. a) STO-Probe mit einer Dicke von $d = 150$ nm. b) BST-Probe mit einer Dicke von $d = 55$ nm.

In erster Näherung lassen sich die Messwerte in zwei Bereiche unterteilen, in denen diese durch eine Gerade angenähert werden können. Die Steigung der Geraden ist für hohe Temperaturen groß, für niedrige Temperaturen klein. Ursache dafür können zwei unterschiedliche Leitungsmechanismen sein. Mit Hilfe von Gleichung 7.2 lässt sich aus der Steigung der Geraden die effektive Barrierenhöhe ($\Phi_B^{\text{eff}} = \Phi_B - \Delta\Phi$) bestimmen.

$$\ln\left(\frac{J}{T^2}\right) = \underbrace{\ln(A^*)}_{\text{Ordinatenabschnitt}} \underbrace{- \frac{e_0}{k} \left(\Phi_B - \sqrt{\frac{e_0 E}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{\text{opt}}}} \right)}_{\text{Steigung}} \cdot \frac{1}{T} \quad (7.2)$$

Die Auswertung der Steigungen der Ausgleichsgeraden für hohe Temperaturen nach Gleichung 7.2 ergibt eine effektive Barrierenhöhe von 0,87 bis 1,26 eV für die Pt/STO/Pt-Strukturen und 0,87 bis 1,06 eV für die BST-Schichten. Unter Berücksichtigung der angelegten Feldstärke und einer optischen Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_{\text{opt}} = 5,6$ (da die aus der Feldabhängigkeit extrahierte Dielektrizitätszahl nicht physikalisch ist) berechnet sich die Barrierenhöhe Φ_B zu 0,89 bis 1,31 eV für STO und 0,94 bis 1,13 eV für BST. Viele in der Literatur veröffentlichte Messungen weisen ähnliche Werte auf [168]-[170]. Geht man davon aus, dass die Austrittsarbeit von Platin zwischen 5,3 und 5,6 eV liegt und die Elektronenaffinität von STO oder BST um die 4,1 eV beträgt, ergibt sich ein Schottky-Kontakt mit einer Barrierenhöhe von ungefähr 1,3 eV [171]. Da dieser Wert nicht stark von den extrahierten Barrierenhöhen abweicht, wird von vielen Autoren das Schottky-Modell zur Modellierung der Messungen verwendet, ungeachtet der Tatsache, dass die Feldabhängigkeit zu einem unphysikalisch kleinen ϵ_{opt} führt. Zu niedrigen Temperaturen hin (kleiner 375 K) nimmt die Temperaturabhängigkeit stark ab und die effektive Aktivierungsenergie sinkt auf Werte unter 0,2 eV.

Neben der Barrierenhöhe lässt sich aus der Temperaturabhängigkeit des Leckstroms auch die effektive Richardson-Konstante A^* bestimmen (siehe Gleichung 7.2). Diese Konstante berechnet sich nach Gleichung 5.27 zu $120 \text{ A/cm}^2\text{K}^2$. Für die in Abbildung 7.5 eingezeichneten Ausgleichsgeraden ergeben sich für die Richardson-Konstante A^* Werte zwischen 10^{-4} und $320 \text{ A/cm}^2\text{K}^2$. Die starken Schwankungen sind auf die extreme Extrapolation der Messkurven auf $1/T = 0$ zurückzuführen. Wird der Ordinatenabschnitt auf den Wert von $\ln(A^* = 120 \text{ A/cm}^2\text{K}^2) = 4,7875$ fixiert (siehe Kapitel 5.2.2), so ergeben sich die in Abbildung 7.6 dargestellten Ausgleichsgeraden. Ihre Steigungen führen zu Barrierenhöhen zwischen $\Phi_B = 1,2$ und 1,43 eV.

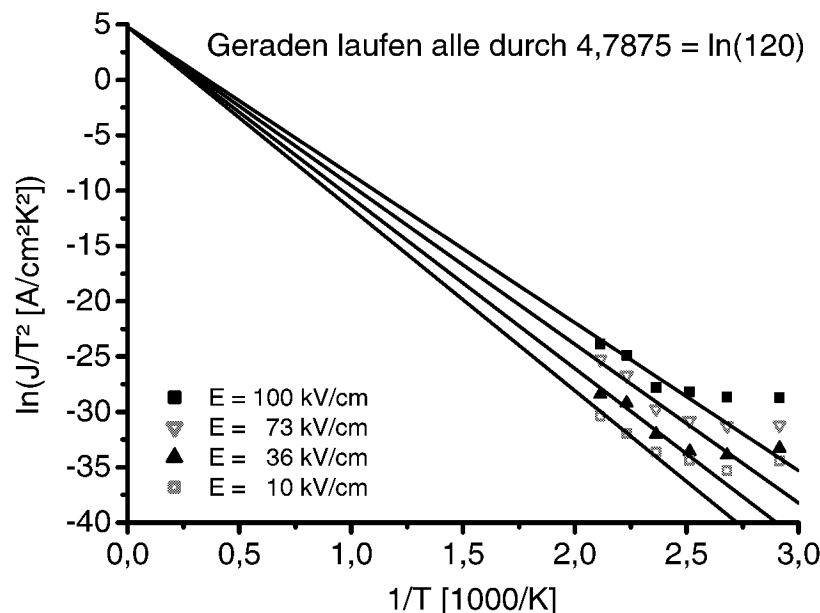


Abbildung 7.6: Temperaturabhängigkeit des Leckstroms mit Ausgleichsgeraden deren Schnittpunkt mit der Ordinate bei $\ln(120) = 4,79$ liegt. Aus der Steigung der Geraden ergeben sich Barrierenhöhen zwischen 1,2 und 1,43 eV.

Die Temperaturabhängigkeit der gemessenen Leckströme lässt sich zumindest für Temperaturen oberhalb von 375 K durch die Schottky-Emission interpretieren. Für kleinere Temperaturen wird die Temperaturabhängigkeit jedoch sehr klein und die Schottky-Emission kann den Leckstrom nicht beschreiben. Hier käme nur ein Mechanismus mit kleiner

Temperaturabhängigkeit wie z.B. die Tunnelemission in Frage. Werden die Leckströme wie in Abbildung 7.7 im Fowler-Nordheim-Plot ($\ln(J/E^2)$ über $(1/E)$) dargestellt, lassen sich diese für elektrische Feldstärken $E > 90$ kV/cm durch Geraden beschreiben. Die Bedingung für die Gültigkeit der Fowler-Nordheim-Näherung ist jedoch aufgrund der hohen Temperatur und der kleinen Felder nicht gegeben, so dass eine Auswertung der Steigung und des Ordinatenabschnitts keine sinnvollen Werte ergibt. Darüber hinaus würde in diesem Temperatur-Feldbereich die thermische Emission überwiegen.

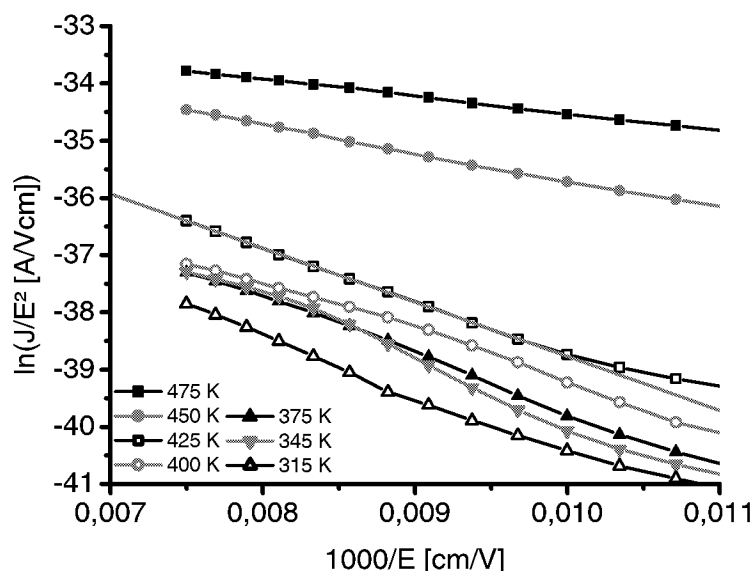


Abbildung 7.7: Feldabhängigkeit des Leckstroms einer 150 nm dicken STO-Schicht im Fowler-Nordheim-Plot.

Die anderen in Kapitel 5.2 aufgeführten Modelle zum Ladungstransport zählen zu den volumenbegrenzten Leitungsmechanismen. Für die ohmsche Leitfähigkeit und die Ionen-Leitung ist die Feldabhängigkeit des Leckstroms zu schwach um die Messwerte zu erklären. Die Poole-Frenkel-Emission ähnelt von den Abhängigkeiten der Schottky-Emission, führt aber ebenfalls zu unphysikalischen Werten der Permittivität. Der raumladungsbegrenzte Strom ohne Störstellen weist ebenfalls eine zu schwache Feldabhängigkeit auf.

7.2. Erweiterung des Modells

Wie schon weiter oben beschrieben, deutet die Form der gemessenen Leckstromkurven zwar auf die Schottky-Emission hin, aber die Steigung der Ausgleichsgeraden durch die Messwerte ist wesentlich steiler als die, die sich aus dem Schottky-Modell unter der Annahme von realistischen Werten ergibt. In Abbildung 7.8 werden die gemessenen Daten einer 55 nm dicken BST-Schicht mit den berechneten Werten aus dem einfachen Schottky-Modell verglichen. Für die Rechnung wurde eine Dielektrizitätszahl von $\epsilon_r = 5,6$ entsprechend der optischen Dielektrizitätskonstante von STO bzw. BST zugrunde gelegt. Da die Steigung der Geraden proportional zu $\sqrt{E/\epsilon_r}$ ist, lässt sich diese nicht mehr durch eine Variation der Dielektrizitätszahl erhöhen, ohne dass die Werte unrealistisch bzw. unphysikalisch werden. Wird jedoch das elektrische Feld an der Kathode E_0 gegenüber dem mittleren elektrischen Feld $E = U/d$ erhöht und der daraus resultierende Strom weiterhin über dem mittleren Feld E aufgetragen, so nimmt die Steigung der Geraden zu. Für das abgebildete Beispiel wäre eine Überhöhung um den Faktor 34 nötig, um die Steigung an die Messwerte anzupassen. Die Ursache für ein im Vergleich zum mittleren Feld E erhöhtes Feld E_0 an der Elektrode, kann

eine an der Elektrode befindliche Randschicht mit kleinerer Dielektrizitätszahl ϵ_1 als die des Volumens sein. Diese Randschichten, auch als „dead layer“ bezeichnet, sind schon in Kapitel 6.1.2.2 erwähnt worden, um die Dickenabhängigkeit der Dielektrizitätszahl in elektrokeramischen Dünnschichten zu erklären. Eine weitere Erhöhung des elektrischen Felds an der Elektrode kann durch interne Felder verursacht werden, die aufgrund von Raumladungen im Dielektrikum entstehen.

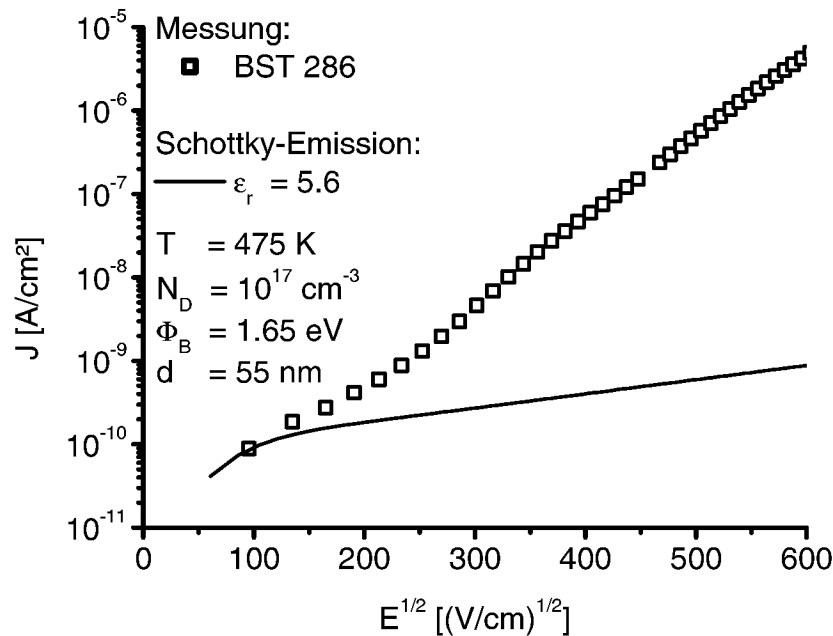


Abbildung 7.8: Feldabhängigkeit des Leckstroms, Vergleich zwischen Messung und Rechnung nach dem Schottky-Modell.

Unter vereinfachenden Annahmen lässt sich ein analytisches Modell zur Berechnung des elektrischen Felds E_0 an der Kathode aufstellen, um mit diesem dann den Strom auf der Basis der Schottky-Emission zu berechnen. In Abbildung 7.9 ist für eine Schicht der Dicke d mit Randschichten der Dicke a schematisch der Verlauf der Raumladungsdichte ρ , des elektrischen Felds $E(x)$ und der potentiellen Energie $W(x)$ bei einer Spannung von $U = 0$ V dargestellt. ϵ_1 und ϵ_B bezeichnen die Dielektrizitätszahlen für die Randschicht (Bereich 1: $0 \leq x \leq a$ und Bereich 3: $d-a \leq x \leq d$) und das Volumen (Bereich 2: $a \leq x \leq d-a$). Dabei wurde die Annahme gemacht, dass die verwendeten Elektroden gleich sind und die beiden Randschichten die gleiche Dicke und Dielektrizitätskonstante aufweisen.

Zur Berechnung der Feldstärke E_0 an der Elektrode geht man von der Raumladungsdichte ρ in der Schicht aus. Sie berechnet sich nach der Gleichung 7.3.

$$\rho = e_0 (p + N_D^+ - n - N_A^-) \quad (7.3)$$

Für eine ungestörte Keramik ist die Raumladungsdichte $\rho = 0$. In der Nähe der Elektroden ist dies jedoch im Allgemeinen nicht erfüllt, da sich dort aufgrund der unterschiedlichen Austrittsarbeit von Metall W_M und Isolator Φ_I zur Erhaltung des thermodynamischen Gleichgewichts eine Raumladungszone aufbaut. Ist die Austrittsarbeit des Metalls größer als die des Isolators ($W_M > \Phi_I$) und nimmt man an, dass die Fermi-Energie aufgrund von Donatoren, wie z.B. Sauerstoffleerstellen ($V_O^{\bullet\bullet}$ sind flache Donatoren mit $W_D - W_L \approx 0,1$ eV), zum Leitungsband hin verschoben ist ($N_D \gg N_A$), bildet sich ein Schottky-Kontakt für Elektronen. In diesem Fall kann auch die Löcherkonzentration p gegenüber der Elektronenkonzentration n vernachlässigt werden ($p = 0$).

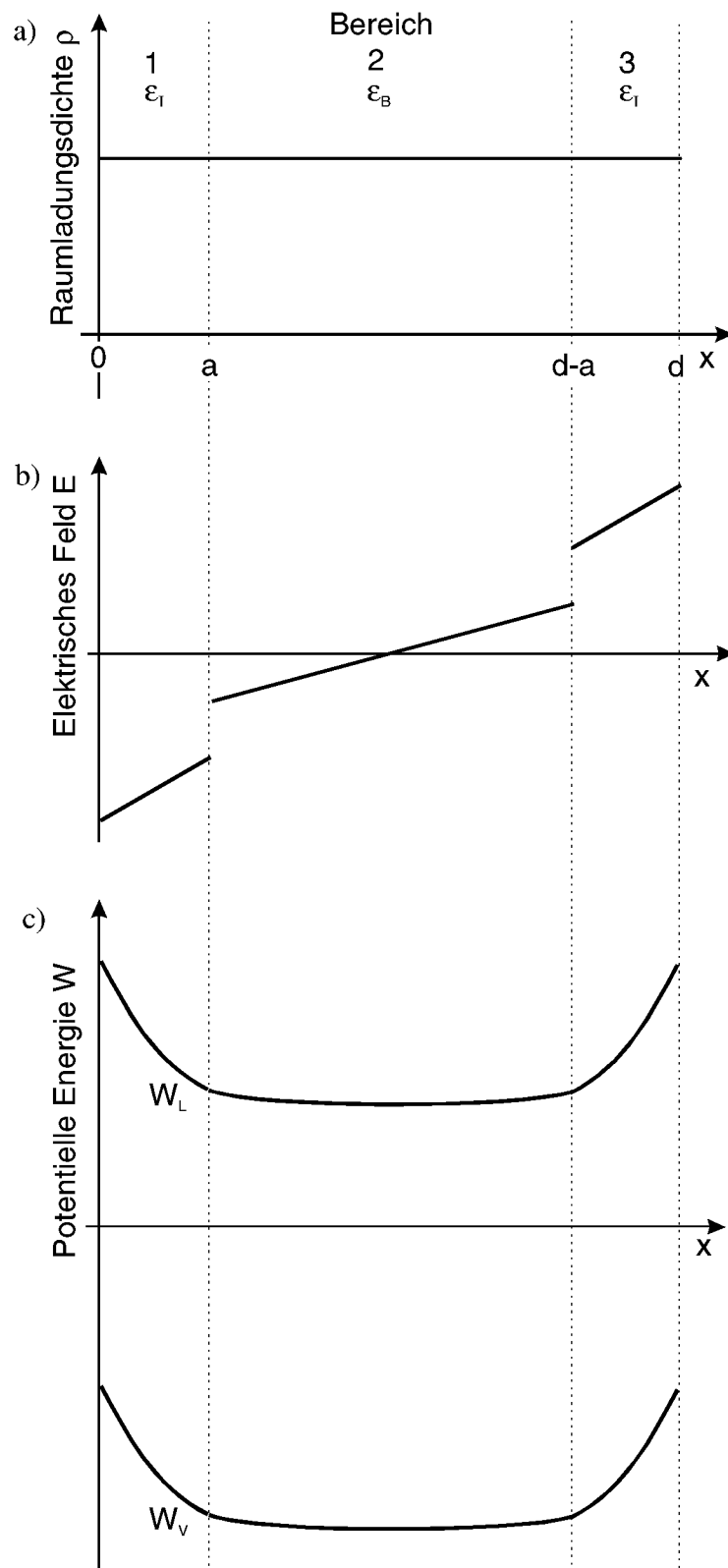


Abbildung 7.9: Schematischer Verlauf der Raumladungsdichte ρ , des elektrischen Felds $E(x)$ und der potentiellen Energie $W(x)$ für eine Dünnschicht mit Randschichten und internen Feldern aufgrund von einer konstanten Raumladung. a) Verlauf der Raumladungsdichte b) Verlauf des elektrischen Felds $E(x)$ c) Verlauf der potentiellen Energie $W(x)$.

Da die Dicken der betrachteten Dünnschichten im Allgemeinen wesentlich kleiner sind als die zur Abschirmung benötigte Ausdehnung der Raumladungszone, kann davon ausgegangen werden, dass die in der Schicht verbleibenden Elektronen in der Bilanz der Raumladungsdichte gegenüber den ionisierten Donatoren N_D^+ vernachlässigt werden können ($n \ll N_D^+$) [141]. Da das Donator-Niveau der Sauerstoffleerstellen nahe an der Leitungsbandkante liegt, kann darüber hinaus angenommen werden, dass alle Donatoren

ionisiert sind, N_D^+ ist dann gleich N_D . Die Raumladungsdichte geht dann in Gleichung 7.4 über.

$$\rho = e_0 N_D \quad (7.4)$$

Mit Hilfe der Poisson-Gleichung (Gleichung 7.5) kann aus der Raumladungsdichte ρ das elektrische Feld $E(x)$ bestimmt werden.

$$\nabla \cdot \vec{D} = \nabla \cdot (\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}(E)) = \rho \quad (7.5)$$

Unter der vereinfachenden Annahme, dass die Polarisation $\vec{P}$ proportional zur Feldstärke $\vec{E}$ ist ($\epsilon_r \neq \epsilon_r(E(x))$) das bedeutet eine Beschreibung als lineares Dielektrikum), ergeben sich aus Gleichung 7.5 für die verschiedenen Bereiche der Schicht, in denen die Dielektrizitätszahl konstant ist, die Gleichungen 7.6a bis c.

$$\frac{dE_1}{dx} = \frac{e_0 N_D}{\epsilon_0 \epsilon_I} \quad \text{für } 0 \leq x \leq a \quad (7.6a)$$

$$\frac{dE_2}{dx} = \frac{e_0 N_D}{\epsilon_0 \epsilon_B} \quad \text{für } a \leq x \leq d-a \quad (7.6b)$$

$$\frac{dE_3}{dx} = \frac{e_0 N_D}{\epsilon_0 \epsilon_I} \quad \text{für } d-a \leq x \leq d \quad (7.6c)$$

Aus der Forderung, dass die Verschiebungsdichte D an den Grenzflächen bei $x = a$ und $x = d - a$ stetig ist, ergeben sich die Bedingungen für das elektrische Feld an diesen Stellen (Gleichung 7.7a und b).

$$\epsilon_I E_1(x = a) = \epsilon_B E_2(x = a) \quad (7.7a)$$

$$\epsilon_I E_3(x = d - a) = \epsilon_B E_2(x = d - a) \quad (7.7b)$$

Die Indizes geben Auskunft über den Bereich der Schicht, in dem die gekennzeichnete Größe definiert ist.

Mit Hilfe dieser Gleichungen und der Randbedingung, die die äußere Spannung U mit dem elektrischen Feld E verknüpft (Gleichung 7.8), lässt sich aus den Gleichungen 7.6a bis c der Verlauf des elektrischen Feldes $E(x)$ bestimmen.

$$\int_{x=0}^{x=d} E(x) dx = -U \quad (7.8)$$

Durch die Integration des elektrischen Feldes $E(x)$ lässt sich der Potentialverlauf in der Schicht berechnen. Da der Potentialverlauf stetig ist, ergeben sich an den Grenzen $x = a$ und $x = d - a$ die in Gleichung 7.9a und b beschriebenen Bedingungen.

$$\varphi_1(x = a) = \varphi_2(x = a) \quad (7.9a)$$

$$\varphi_3(x = d - a) = \varphi_2(x = d - a) \quad (7.9b)$$

Die Indizes geben Auskunft über den Bereich der Schicht, in dem die gekennzeichnete Größe definiert ist.

Wird die Spannung U so gepolt, dass die Kathode auf der linken Seite liegt ($U < 0$), so berechnet sich das Feld an der Kathode ($x = 0$) nach der Gleichung 7.10.

$$E(x=0) \equiv E_0 = -\frac{e_0 N_D}{2\epsilon_0 \epsilon_i} d + \frac{\epsilon_B}{2a(\epsilon_B - \epsilon_i) + \epsilon_i d} U \quad (7.10)$$

d ist die Dicke der Schicht, a die Dicke der Randschicht, ϵ_i die Dielektrizitätszahl der Randschicht und ϵ_B die Dielektrizitätszahl des Volumens. N_D bezeichnet die Konzentration der Donatoren und U ist die extern angelegte Spannung.

Das so berechnete elektrische Feld E_0 an der Kathode kann nun verwendet werden, um den Schottky-Strom nach Gleichung 5.28 zu berechnen.

In diesem Fall wird davon ausgegangen, dass das Maximum des Potentialverlaufs unter Berücksichtigung des Spiegelpotentials, welches die Absenkung der Barriere bestimmt, in der Randschicht mit niedriger Dielektrizitätskonstante liegt ($0 \leq x_m \leq a$, siehe auch Schottky-Emission in Kapitel 5.2.2). Wird hingegen der gesamte Potentialverlauf betrachtet, stellt sich heraus, dass sich im Bereich $a \leq x \leq d-a$ ein weiteres Maximum befinden kann, welches für kleine elektrische Feldstärken größer als das Maximum in der Randschicht ist. In Abbildung 7.10 ist der Potentialverlauf unter Berücksichtigung des Spiegelpotentials nahe der Kathode für eine äußere Spannung von $U = -0,4$ V dargestellt.

Somit überschätzt der auf Gleichung 7.10 basierende Schottky-Strom den wahren Wert bei kleinen Feldern etwas. Die in Abbildung 7.11 dargestellten Anpassungen für Messungen an STO- und BST-Schichten berücksichtigen dies.

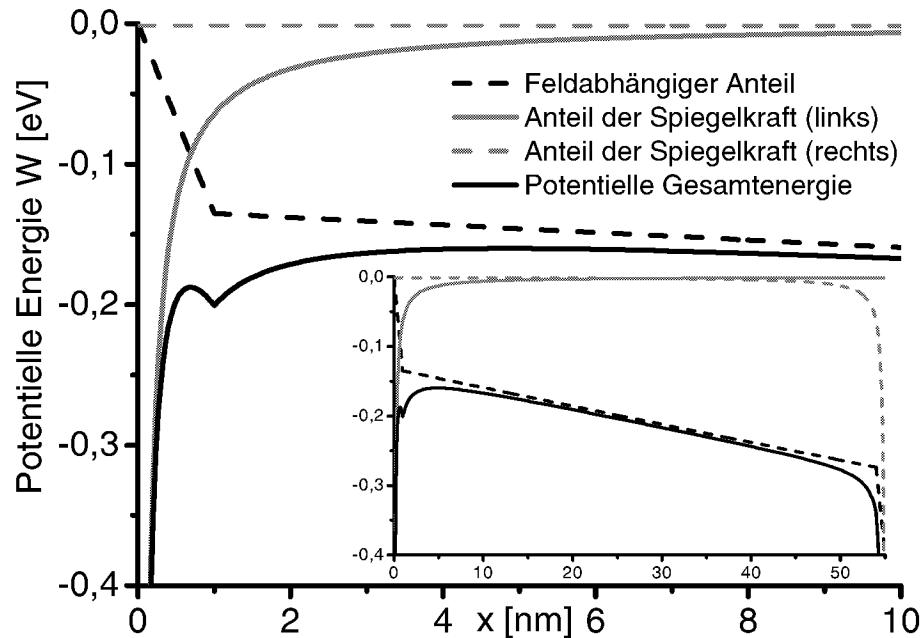


Abbildung 7.10: Verlauf der pot. Energie in Abhängigkeit des Abstandes x von der Kathode bei einer angelegten Spannung von $U = -0,4$ V für einen Ausschnitt nahe der Kathode.

Die Anpassungen der STO-Schichten in Abbildung 7.11a sind für die Kurve bei einer Temperatur von $T = 425$ K (unterste Kurve) optimiert. Der Parametersatz geht von einer Dielektrizitätszahl des Volumens $\epsilon_B = 600$ aus, was unter Berücksichtigung der Dicke der Randschicht und deren Permittivität zu einer effektiven Dielektrizitätskonstante von $\epsilon_r^{\text{eff}} = 430$ führt. Dem gegenüber steht die Auswertung der C-U-Messung, die eine effektive

Dielektrizitätszahl von $\epsilon_r^{\text{eff}} = 250$ und des Volumens von $\epsilon_B = 300$ liefert. Der Parametersatz zur Anpassung der BST-Schicht in Abbildung 7.11b geht von der Dielektrizitätskonstanten des Volumens ϵ_B (550) und dem Verhältnis der Dielektrizitätszahl der Randschicht zu deren Dicke ϵ_l/a (11 nm^{-1}) aus, die aus der Dickenabhängigkeit der Permittivität gewonnen wurden.

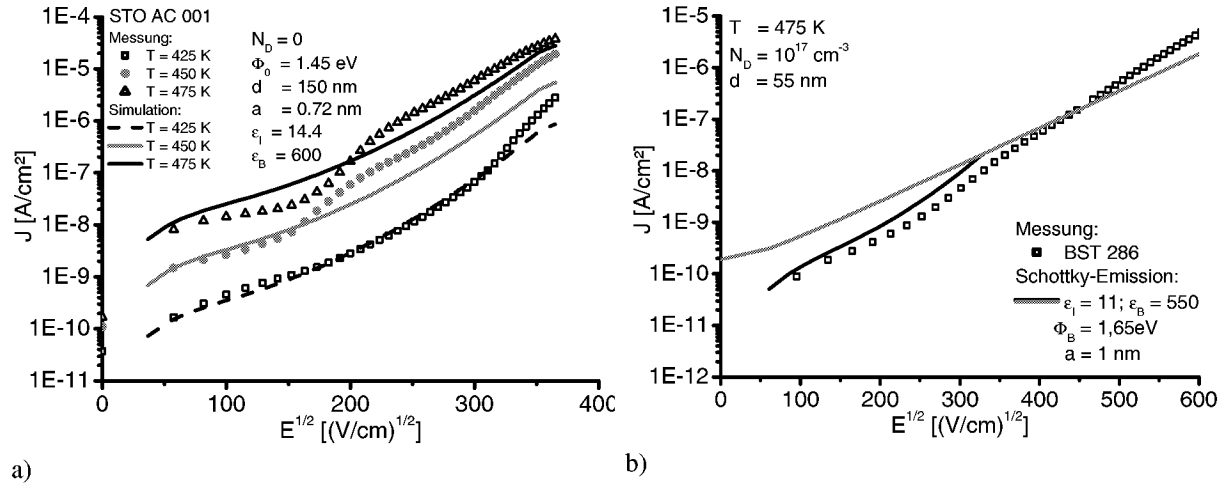


Abbildung 7.11: a) Anpassung des analytisch bestimmten Schottky-Stroms an die Messungen einer 150 nm dicken STO-Schicht für verschiedene Temperaturen. b) Anpassung des analytisch bestimmten Schottky-Stroms an die Messung einer 55 nm dicken BST-Schicht.

Im Vergleich zum einfachen Schottky-Modell erlaubt die Einführung von Randschichten mit reduzierter Dielektrizitätskonstante und von internen elektrischen Feldern durch Raumladungen eine Anpassung des Modells an die Messwerte, ohne dass unphysikalische Größen wie z.B. eine Dielektrizitätskonstante $\epsilon_r < 1$ verwendet werden müssen. Die gewonnen optimierten Parameter sind jedoch teilweise schwer zu erklären bzw. stehen im Widerspruch zu Daten, die aus anderen Messungen wie z.B. der Kapazitätsmessung gewonnen werden. Da davon ausgegangen wurde, dass sich das System im Gleichgewicht befindet, ist das berechnete elektrische Feld E_0 an der Kathode nur für kleine Spannungen U gültig. Zu größeren Spannungen hin kann die Berechnung nur noch als Abschätzung dienen. Darüber hinaus wird der Gesamtstrom durch die Schicht nur dann durch den Injektionsstrom beschrieben, wenn das Dielektrikum keinen Einfluss auf den Strom hat. Das wäre z.B. der Fall, wenn die injizierten Ladungsträger ohne Streuung zur anderen Elektrode fliegen oder wenn sie durch die gesamte Probe tunneln (ist auf Schichtdicken $d < 3 \text{ nm}$ beschränkt). Da für STO und BST beide Bedingungen nicht erfüllt sind (die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger ist viel kleiner als die Probendicke und ein direktes Tunneln durch die Schichten ist aufgrund der Schichtdicken nicht möglich), muss der Transport der Ladungsträger durch die Schicht berücksichtigt werden. Der Injektionsstrom (Schottky, Tunneln) stellt nur die obere Grenze für den Strom dar, der durch die Transporteigenschaften des Dielektrikums reduziert wird.

7.3. Simulation

Da die im letzten Kapitel beschriebene analytische Berechnung des Leckstroms mittels einer Dreischicht-Kapazität und der Schottky-Emission nur unter starken Vereinfachungen durchgeführt werden kann, ist eine physikalischere Beschreibung unter Berücksichtigung der Schichteigenschaften nur mit einer numerischen Simulation möglich. Zur Simulation können

Verfahren wie die Finite-Elemente- oder Finite-Differenzen-Methode verwendet werden. Basierend auf der Finite-Differenzen-Methode wurde der Stromtransport durch eine Dreischicht-Kapazität simuliert, der sich aus einem Diffusions- und einem Driftstrom zusammensetzt. An der Grenze Elektrode-Isolator wurde ein Injektionsterm eingeführt, so dass im Falle des Nichtgleichgewichts ($U \neq 0$) die Auswirkungen eines Stromes auf die Konzentration berücksichtigt wurde.

7.3.1. Grundlagen der Simulation

Grundlage der Finite-Differenzen-Methode ist die zeitliche und räumliche Diskretisierung der dem Modell zugrundeliegenden Differentialgleichungen [172], [173]. Da der Leckstrom nach seiner Definition zeitlich konstant ist, beschränkt sich die Diskretisierung in diesem Fall auf die räumliche Abhängigkeit. Auch diese kann, da es sich um eine planare Struktur handelt, deren laterale Ausdehnungen wesentlich größer als die Schichtdicke sind, auf eine Dimension reduziert werden. Der Kondensator wird durch Ebenen, die parallel zu den Elektroden verlaufen, in N Volumenelemente aufgeteilt (Abbildung 7.12a). Der Abstand der Ebenen ist nicht zwingend äquidistant. Während die Raumladungsdichte ρ in der Mitte einer Volumenzelle definiert ist, sind die elektrische Feldstärke E , die Stromdichte j , die Energie der Leitungsbandkante W_L und die Fermi-Energie W_{Fi} an der Grenze der Volumenzellen definiert (Abbildung 7.12b).

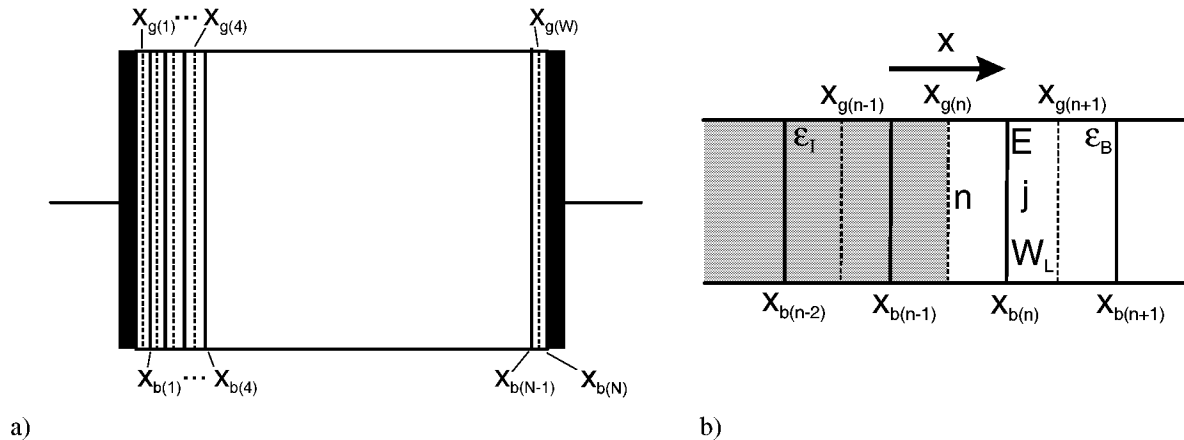


Abbildung 7.12: Räumliche Diskretisierung des Dreischicht-Kondensators. a) Volumenelemente der gesamten Schicht. b) Detailausschnitt von drei Volumenzellen an der Grenze zwischen Randschicht und Bulk.

Unter den oben gemachten Einschränkungen (der Strom ist zeitlich konstant und das System kann durch eine Dimension beschrieben werden), vereinfacht sich die Kontinuitätsgleichung (Gleichung 7.11) zur Gleichung 7.12, die besagt, dass die Stromdichte an allen Stellen im System gleich ist.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\text{div } \vec{j} \quad (7.11)$$

$$\frac{dj}{dx} = 0 \quad (7.12)$$

Wird wie bei der analytischen Berechnung der Löcherstrom vernachlässigt (das Fermi-Niveau liegt näher an der Leitungsbandkante als der Valenzbandkante), lässt sich der

Ladungstransport durch die Schicht mit Gleichung 7.13 beschreiben. Dieser setzt sich aus einem Diffusions- und einem Feldstrom zusammen.

$$j = \underbrace{e_0 \mu_n n(x) E(x)}_{\text{Feldstrom}} + \underbrace{e_0 D_n \frac{dn(x)}{dx}}_{\text{Diffusionsstrom}} \quad (7.13)$$

Hierbei bezeichnet μ_n die Beweglichkeit und D_n den Diffusionskoeffizienten der Elektronen. Der Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen wird über die Einstein-Beziehung hergestellt (Gleichung 5.4).

Für die Simulation werden die Gleichungen 7.12 und 7.13 diskretisiert und es ergeben sich die Gleichungen 7.14 und 7.15 für die Volumenzelle k.

$$0 = \frac{\Delta j}{\Delta x_b} = \frac{j(k) - j(k-1)}{x_b(k) - x_b(k-1)} \quad (7.14)$$

$$\begin{aligned} j(k) &= e_0 \mu_n n(k + \frac{1}{2}) E(k) + e_0 D_n \frac{\Delta n}{\Delta x_g} \\ &= e_0 \mu_n \left(n(k) + \frac{n(k+1) - n(k)}{x_g(k+1) - x_g(k)} (x_b(k) - x_g(k)) \right) E(k) \\ &\quad + e_0 D_n \frac{n(k+1) - n(k)}{x_g(k+1) - x_g(k)} \end{aligned} \quad (7.15)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 7.15 in Gleichung 7.14 und anschließendem Umstellen ergibt sich eine Gleichung zur Berechnung der Konzentration $n(k)$ in der Volumenzelle k.

Der Zusammenhang zwischen der Raumladungsdichte ρ und der elektrischen Feldstärke wird über die Poisson-Gleichung (Gleichung 7.5) hergestellt. Wird wie oben davon ausgegangen, dass die Akzeptoren gegenüber den Donatoren vernachlässigbar sind und die Donatoren alle ionisiert sind, ergibt sich für einen Bereich mit konstanter Dielektrizitätszahl die Gleichung 7.16.

$$\frac{dE}{dx} = \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \rho(x) = \frac{e_0}{\epsilon_0 \epsilon_r} (N_D - n(x)) \quad (7.16)$$

Für den hier betrachteten eindimensionalen Fall stellt Gleichung 7.17 die diskretisierte Form dar.

$$\frac{\Delta E}{\Delta x_b} = \frac{E(k) - E(k-1)}{x_b(k) - x_b(k-1)} = \frac{e_0}{\epsilon_0 \epsilon_r} \rho(k) = \frac{e_0}{\epsilon_0 \epsilon_r} (N_D - n(k)) \quad (7.17)$$

Basierend auf diesen Gleichungen lässt sich aus der elektrischen Feldstärke $E(k)$ und der Elektronenkonzentration $n(k)$ die Stromdichte j , der Verlauf der Leitungsbandkante $W_L(k)$ und der Fermi-Energie $W_{Fi}(k)$ in der Schicht berechnen.

7.3.2. Randbedingungen der Simulation

Mit den im letzten Kapitel dargestellten Differentialgleichungen wird das Verhalten in der Schicht beschrieben. Zur vollständigen Lösung des Systems müssen darüber hinaus noch die Randbedingungen festgelegt werden.

Zur Lösung der Poisson-Gleichung (Gleichung 7.16) müssen noch die Bedingungen für die Grenzflächen zwischen Randschicht und Bulk bei $x = a$ und $x = d-a$ festgelegt werden. Die Bedingungen sind die selben wie bei der analytischen Berechnung im letzten Kapitel. Für das elektrische Feld sind dies die Gleichungen 7.7a und b und für den Potentialverlauf die Gleichungen 7.9a und b.

Darüber hinaus ergeben sich noch weitere Bedingungen an der Grenzfläche Elektrode-Isolator. Liegt an der MIM-Struktur keine externe Spannung U an, so befindet sich das System im Gleichgewicht. Der Strom, der von der Elektrode in den Isolator injiziert wird, ist genauso groß wie der, der vom Isolator zur Elektrode fließt („Schottky“-Gleichgewicht der Ströme, Abbildung 7.13a). Wird eine Spannung angelegt, befindet sich das System nicht mehr im Gleichgewicht (Abbildung 7.13b). Dies wird durch einen Injektionsterm beschrieben der sich nach Gleichung 7.18 berechnet [141], [174].

$$j = e_0(n - n_0)v_R \quad (7.18)$$

Hierbei bezeichnet n_0 die Elektronenkonzentration im Gleichgewicht an der Grenzfläche im Dielektrikum (Gleichung 7.19), n die Elektronenkonzentration im Nicht-Gleichgewicht, d.h. wenn ein Strom fließt, und v_R eine sogenannte Rekombinationsgeschwindigkeit (Gleichung 7.20).

$$n_0 = N_C e^{-\frac{e_0}{kT}(\Phi_B - \Delta\Phi(\sqrt{E}))} \quad (7.19)$$

N_C ist die effektive Zustandsdichte im Leitungsband, Φ_B die Barrierenhöhe und $\Delta\Phi$ die Barrierenabsenkung aufgrund der angelegten Spannung.

$$v_R = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m^*}} = \frac{A^* T^2}{e_0 N_C} \quad (7.20)$$

m^* ist die effektive Masse eines Elektrons, A^* die effektive Richardson-Konstante und N_C die effektive Zustandsdichte im Leitungsband.

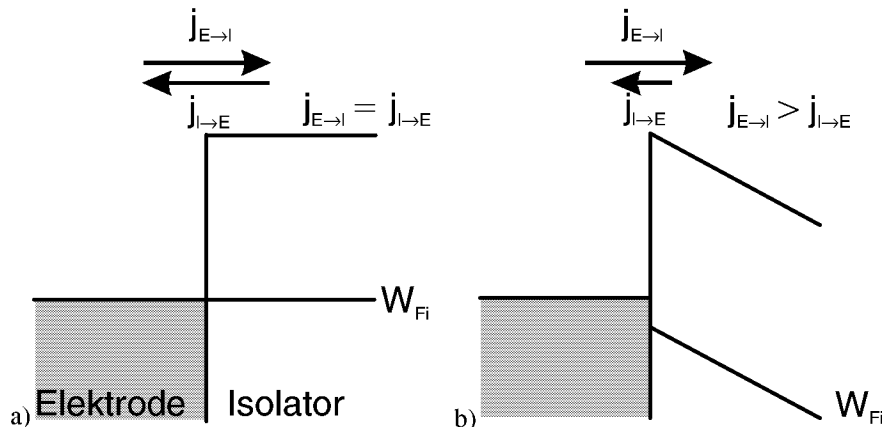


Abbildung 7.13: Verlauf der Fermi-Energie und damit der Elektronendichte

a) im Gleichgewicht ($U = 0$)
b) aus dem Gleichgewicht ($U \neq 0$).

Die Höhe der effektiven Barriere $\Phi_B^{\text{eff}} = \Phi_B - \Delta\Phi$ zwischen Metall und elektrokeramischer Schicht, die auch die Elektronenkonzentration n_0 festlegt, ändert sich mit der Höhe der elektrischen Feldstärke E_0 an der Elektrode. Die Änderung ist von der Schottky-Emission her bekannt und berechnet sich nach der Gleichung 7.21.

$$\begin{aligned}\Phi_B^{\text{eff}} &= \Phi_B - \Delta\Phi \\ &= \Phi_B - \sqrt{\frac{e_0 E_0}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_{\text{opt}}}}\end{aligned}\quad (7.21)$$

Φ_B bezeichnet die Barrierenhöhe für den Fall, dass das elektrische Feld an der Elektrode Null ist und kein Strom durch die Struktur fließt, E_0 ist das elektrische Feld an der Kathode und ϵ_{opt} ist die optische Dielektrizitätskonstante. Abhängig von der Dicke der Randschicht a kann es für kleine Spannung U zu einem Fehler in der Berechnung der effektiven Barrierenhöhe kommen, da sich das Maximum des Potentials dann nicht mehr in der Nähe der Kathode befindet und somit der Abstand nicht mehr vernachlässigt werden kann (siehe Herleitung für die Absenkung der Schottky- Barriere Gleichung 5.25).

Für den Fall, dass die Elektronenkonzentration n in Gleichung 7.18 gegen Null geht, geht diese in die Gleichung der Schottky-Emission über (Gleichung 5.28).

An der sammelnden Elektrode (Anode für Elektronen) gilt eine der Gleichung 7.18 entsprechende Relation, die den Übergang des Stroms vom Dielektrikum in die Elektrode beschreibt.

Da Aufgrund der Spiegelladung die Randkonzentrationen an der Kathode und der Anode unterschiedlich sind, kann nicht vorausgesetzt werden, dass die Elektronenkonzentrationen an den Grenzflächen gleich sind: $n_0(x=0) \neq n_0(x=d)$. In diesem Fall teilt sich die extern angelegte Spannung U in eine elektrische Potentialdifferenz und eine Diffusionsspannung auf (Gleichung 7.22) [175].

$$U = \underbrace{\varphi(0) - \varphi(d)}_{\text{ele. Potentialdifferenz}} + \underbrace{\frac{kT}{e_0} \ln \frac{n_0(d)}{n_0(0)}}_{\text{Diffusionsspannung}} \quad (7.22)$$

$\varphi(0)$ und $\varphi(d)$ sind die elektrischen Potentiale an der Stelle $x=0$ und $x=d$. Multipliziert mit der negativen Elementarladung $-e_0$ entsprechen sie den in Abbildung 7.14 verwendeten Elektronenenergien.

Die im letzten Kapitel dargestellten Gleichungen führen zu einem Banddiagramm, wie es schematisch in Abbildung 7.14 dargestellt ist. Zur iterativen Lösung der dargestellten Gleichungen wurde das Gauß-Seidel-Verfahren [176], [177] verwendet.

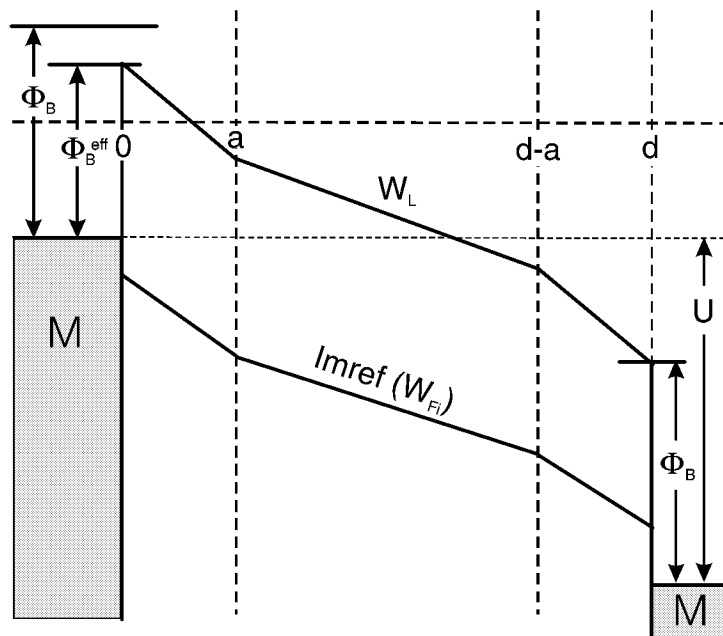


Abbildung 7.14: Schematisiertes Banddiagramm einer MIM-Struktur durch die ein Strom fließt, die sich also nicht im Gleichgewicht befindet. Dies hat zur Folge, dass die Konzentrationen der Elektronen für $x = 0$ und $x = d$ nicht gleich sind, und sich daher die außen angelegte Spannung in die elektrische Potentialdifferenz und die Diffusionsspannung aufteilt [175].

7.3.3. Simulationsparameter und ihr Einfluss auf den Leckstrom

Das im letzten Kapitel hergeleitete Modell zur Berechnung des Leckstroms durch einen Dreischicht-Kondensator hat eine Reihe von Parametern, die zur Anpassung an die Messungen variiert werden können. Im Folgenden sollen diese aufgelistet und ihre Wirkung auf den Leckstrom diskutiert werden. Neben den Hauptparametern, der Temperatur T und der extern angelegten Spannung U lassen sich die Donorkonzentration N_D , die Barrierenhöhe Φ_B , die Dicke der Schicht d und der Randschicht a , die Permittivitäten ϵ_B und ϵ_I sowie die Beweglichkeit der Elektronen μ_n variieren. Darüber hinaus könnten z.B. auch unsymmetrische Elektroden, unterschiedliche Randschichten usw. berücksichtigt werden. In Tabelle 7.1 sind die Standardwerte und die Variationen der Parameter für die durchgeführten Simulationen aufgeführt.

Tabelle 7.1: Parameter der Simulation: Standardwerte und Variationen.

Standardwerte	Variationen
$T = 425 \text{ K}$	$T: 325 \text{ K} - 525 \text{ K}$
$d = 55 \text{ nm}$	$d: 20 \text{ nm} - 150 \text{ nm}$
$a = 2 \text{ nm}$	$a: 0,5 \text{ nm} - 4 \text{ nm}$
$N_D = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; $W_D - W_L = 0,1 \text{ eV}$	$N_D: 10^{16} \text{ cm}^{-3} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
$\Phi_B = 1,35 \text{ eV}$ auf beiden Seiten	$\Phi_B: 0,8 \text{ eV} - 1,6 \text{ eV}$
$\epsilon_B = 550$	nicht variiert
$\epsilon_I = 22$	$\epsilon_I: 5,5 - 44$
$\epsilon_I/a = 11 \text{ nm}^{-1}$	$\epsilon_I/a: 5,5 \text{ nm}^{-1} - 44 \text{ nm}^{-1}$
$\mu_n = 4,5 \cdot 10^5 (T/K)^{-2,2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [145] $\mu_0 = 0,74 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$\mu_n: 0,01\mu_0 - 100\mu_0$

Die Feldabhängigkeit des Leckstroms für verschiedenen Temperaturen zwischen 325 und 525 K ist für Spannungen zwischen 0,1 und 4 V in Abbildung 7.15 im Schottky-Plot dargestellt. Zugrunde lag der in Tabelle 7.1 aufgelistete Parametersatz.

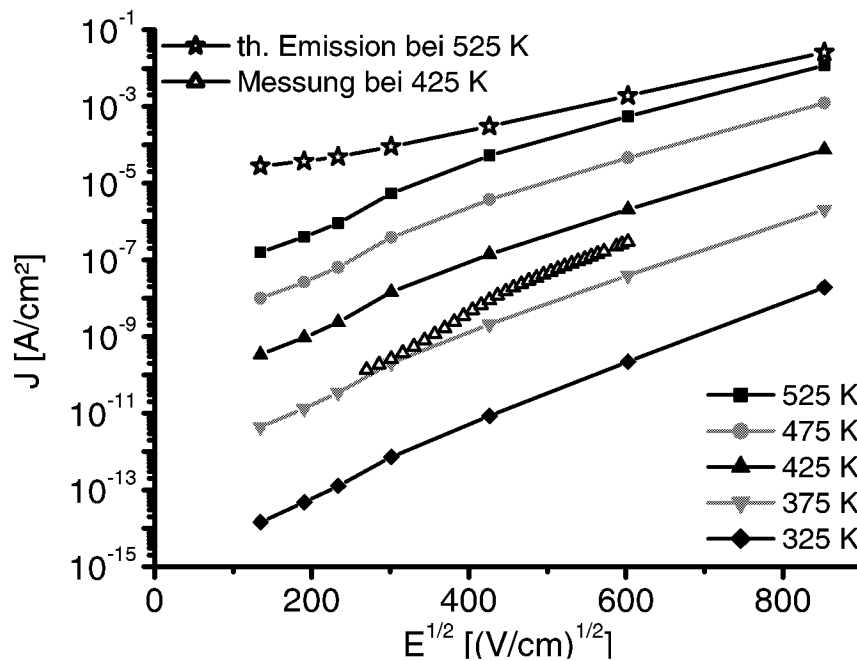


Abbildung 7.15: Simulation der Feldabhängigkeit in Abhängigkeit der Temperatur für den Parametersatz aus Tabelle 7.1.

Der Verlauf der Leckstromkurven kann in erster Näherung in zwei Bereiche mit unterschiedlicher Steigung eingeteilt werden. Die Grenze liegt bei einer Feldstärke von $E \approx 120 \text{ kV/cm}$. Mit zunehmender Temperatur verschieben sich die Kurven zu größeren Strömen und die Steigung von Kurve zu Kurve nimmt etwas ab. Wird die Steigung der Kurven nach dem einfachen Schottky-Modell ohne Randschichten ausgewertet, so ergeben sich für den hohen Feldbereich ($E > 120 \text{ kV/cm}$) Dielektrizitätszahlen zwischen 0,4 und 0,52. Für kleine Felder liegen die Werte zwischen 0,09 und 0,13. Diese Werte liegen in derselben Größenordnung wie die Werte, die sich bei der Auswertung der Messkurven nach dem einfachen Schottky-Modell ergeben (siehe Kapitel 7.1). Vergleicht man die Kurven mit dem Schottky-Strom, der sich ergibt, wenn das aus der Simulation stammende elektrische Feld E_0 zur Berechnung verwendet wird (oberste Kurve in Abbildung 7.15), so ist ersichtlich, dass sich die simulierten Ströme für hohe Feldstärken an den Schottky-Strom annähern.

In Abbildung 7.16 ist die Temperaturabhängigkeit der Leckströme für denselben Parametersatz wie bei der Feldabhängigkeit dargestellt. Das mittlere angelegte elektrische Feld variiert zwischen 18 und 730 kV/cm. Die Auftragung der simulierten Kurven im Arrhenius-Plot ($\ln(J/T^2)$ über $(1/T)$) zeigt, dass die Kurven durch Geraden beschrieben werden. Mit steigender mittlerer Feldstärke nimmt die Steigung der Kurven etwas ab. Wird aus der Steigung der Geraden unter Anwendung des einfachen Schottky-Modells die Barrierenhöhe Φ_B extrahiert, so ergeben sich abhängig vom angelegten mittleren Feld Barrierenhöhen zwischen 1,05 und 1,23 eV. Die zur Auswertung verwendete Dielektrizitätskonstante wurde auf 5,6, der optischen Dielektrizitätszahl von BST, bzw. STO gesetzt. Die Werte der Barrierenhöhe liegen ebenfalls in der Größenordnung der aus den Messungen extrahierten Daten für hohe Temperaturen (Kapitel 7.1). Die aus den Ordinatenabschnitten berechnete effektive Richardson-Konstante A^* liegt zwischen 0,0294 und 24,8 $\text{A/cm}^2\text{K}^2$.

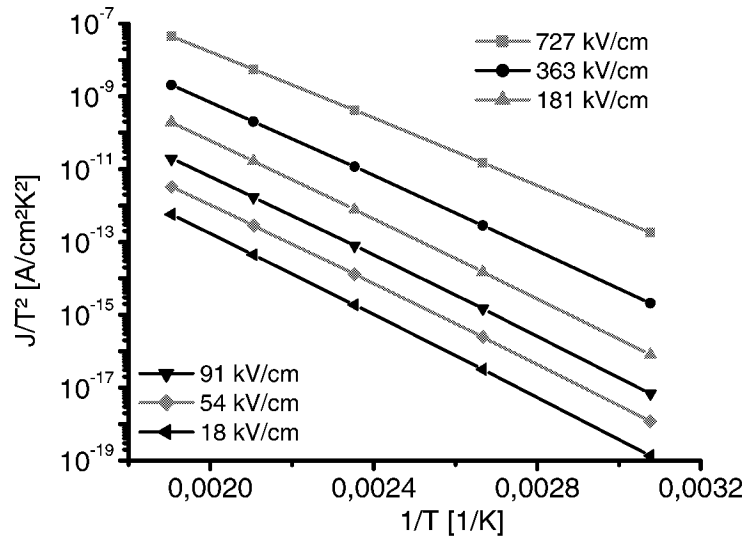


Abbildung 7.16: Simulierte Temperaturabhängigkeit des Leckstroms. Das mittlere elektrische Feld variiert zwischen 18 und 730 kV/cm.

Sowohl die Feld- wie auch die Temperaturabhängigkeit der simulierten Ströme weisen über weite Bereiche qualitativ ein der Schottky-Emission ähnliches Verhalten auf. Dies ist auf den starken Einfluss der Elektronenkonzentration an der Kathode n_0 (Gleichung 7.19) zurückzuführen. Abbildung 7.17 zeigt die Elektronenkonzentration $n(x)$ in Abhängigkeit der angelegten Spannung U die zwischen 0,1 und 10 V (mittleres Feld $E = 18$ bis 1818 kV/cm) variiert für den Parametersatz aus Tabelle 7.1.

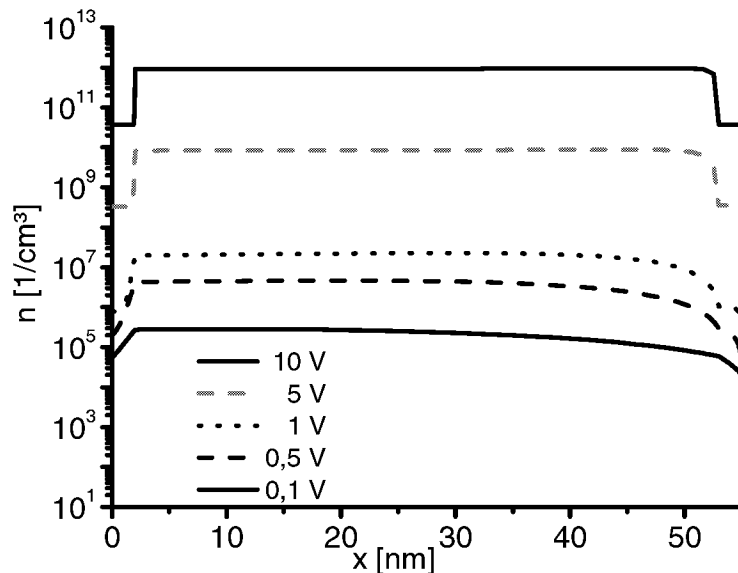


Abbildung 7.17: Elektronenkonzentration $n(x)$ für verschiedene Feldstärken zwischen 18 und 1818 kV/cm (Dicke der Schicht $d = 55$ nm).

Wie zu erwarten nimmt die Konzentration der Elektronen $n(x)$ mit zunehmender Spannung U , d.h. mit sinkender Barriere zu. Darüber hinaus wird sie, wie Abbildung 7.17 zeigt, über weite Bereiche der Schicht konstant. Nur an den Grenzflächen zwischen den Randschichten (niedrige Dielektrizitätszahl) und dem Volumen (hohe Dielektrizitätszahl) ändert sich die Elektronenkonzentration $n(x)$ stark. Dies ist die Folge des Sprungs in der Dielektrizitätskonstanten und damit des Feldes. Wird das Produkt von der Feldstärke $E(x)$ und der Elektronenkonzentration $n(x)$ betrachtet, ist dieses für hohe Felder ($E > 350$ kV/cm) weitgehend konstant. D.h. der Strom wird vorwiegend durch den Feldstrom (Gleichung 7.13) getragen. Nur in der Nähe der Grenzflächen Elektrode-Isolator und Randschicht-Bulk und für kleine Feldstärken kann der Diffusionsstrom nicht vernachlässigt werden. Die Elektronenkonzentration $n(x)$ in der Schicht wird also stark von der Grenzfläche Elektrode-

Isolator beeinflusst, wodurch das der Schottky-Emission ähnliche Verhalten für höhere Feldstärken verständlich wird.

Wie schon aus Abbildung 7.15 zu erkennen ist, verschiebt sich die Leckstromkurve mit steigender Temperatur T zu höheren Strömen und wird etwas flacher. Wird hingegen die Barrierenhöhe Φ_B reduziert, verschiebt sich die Kurve parallel zu höheren Werten. Die Abhängigkeit des Leckstroms von der Barrierenhöhe ist für den Parametersatz aus Abbildung 7.15 bei einer Temperatur von $T = 425$ K in Abbildung 7.18 dargestellt. In Gegensatz zur Temperatur, die sich während einer Messung gut bestimmen lässt, kann die Barrierenhöhe zur Anpassung an die Messwerte in gewissen Grenzen variiert werden und ist damit ein Fit-Parameter.

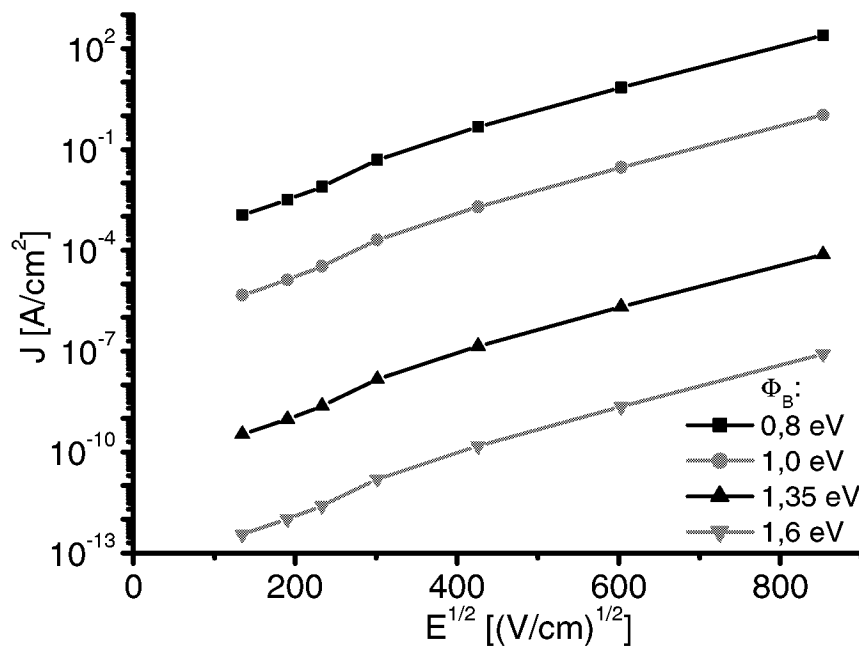


Abbildung 7.18: Abhängigkeit des Leckstroms von der Barrierenhöhe Φ_B bei einer Temperatur von $T = 425$ K.

Im Gegensatz zur Barrierenhöhe werden durch die anderen Parameter auch die Steigung und die Krümmung der Leckstromkurve $j(E)$ verändert. Die Steigung der Kurve wird in erster Linie durch die Abmessungen der Schicht, d.h. durch die Gesamtdicke d und die Randschichtdicke a sowie von den Dielektrizitätskonstanten der Randschicht ϵ_I und des Volumens ϵ_B bestimmt (Abbildung 7.19). Wie Abbildung 7.19a zeigt, nehmen die Steigung und der Betrag der $j(E)$ -Kurve mit zunehmender Dicke d der Schicht zu. Dies wird verständlich, wenn die Schichtdickenabhängigkeit der elektrischen Feldstärke E_0 an der Elektrode betrachtet wird. Aufgrund des starken Einflusses der Grenzfläche Elektrode-Isolator, kann der Zusammenhang zwischen Schichtdicke d und elektrischem Feld E_0 an der Kathode für hohe Felder anhand der analytischen Lösung (Gleichung 7.10) diskutiert werden. Wird die Donatorenkonzentration N_D erst einmal vernachlässigt und die Spannung U durch das Produkt vom mittleren elektrischen Feld E und Schichtdicke d ($U = E \cdot d$) ersetzt, so ergibt sich die Gleichung 7.23.

$$E_0 = \frac{\epsilon_B}{2 \frac{a}{d} (\epsilon_B - \epsilon_I) + \epsilon_I} E \quad (7.23)$$

d ist die Dicke der Schicht, a die Dicke der Randschicht, ϵ_B ist die Dielektrizitätszahl des Volumens, ϵ_I die Dielektrizitätszahl der Randschicht, E_0 das elektrische Feld an der Kathode und E das angelegte mittlere Feld.

Es ist ersichtlich, dass für eine konstante mittlere Feldstärke E die Feldstärke E_0 an der Elektrode mit zunehmender Schichtdicke d ansteigt und somit die effektive Barrierenhöhe Φ_B^{eff} abnimmt. Dies wiederum hat eine Erhöhung des Leckstroms zur Folge. Wie die Temperatur während der Messung lässt sich die Dicke d der Schicht mit hoher Genauigkeit bestimmen und kommt somit also als Fit-Parameter nicht in Frage.

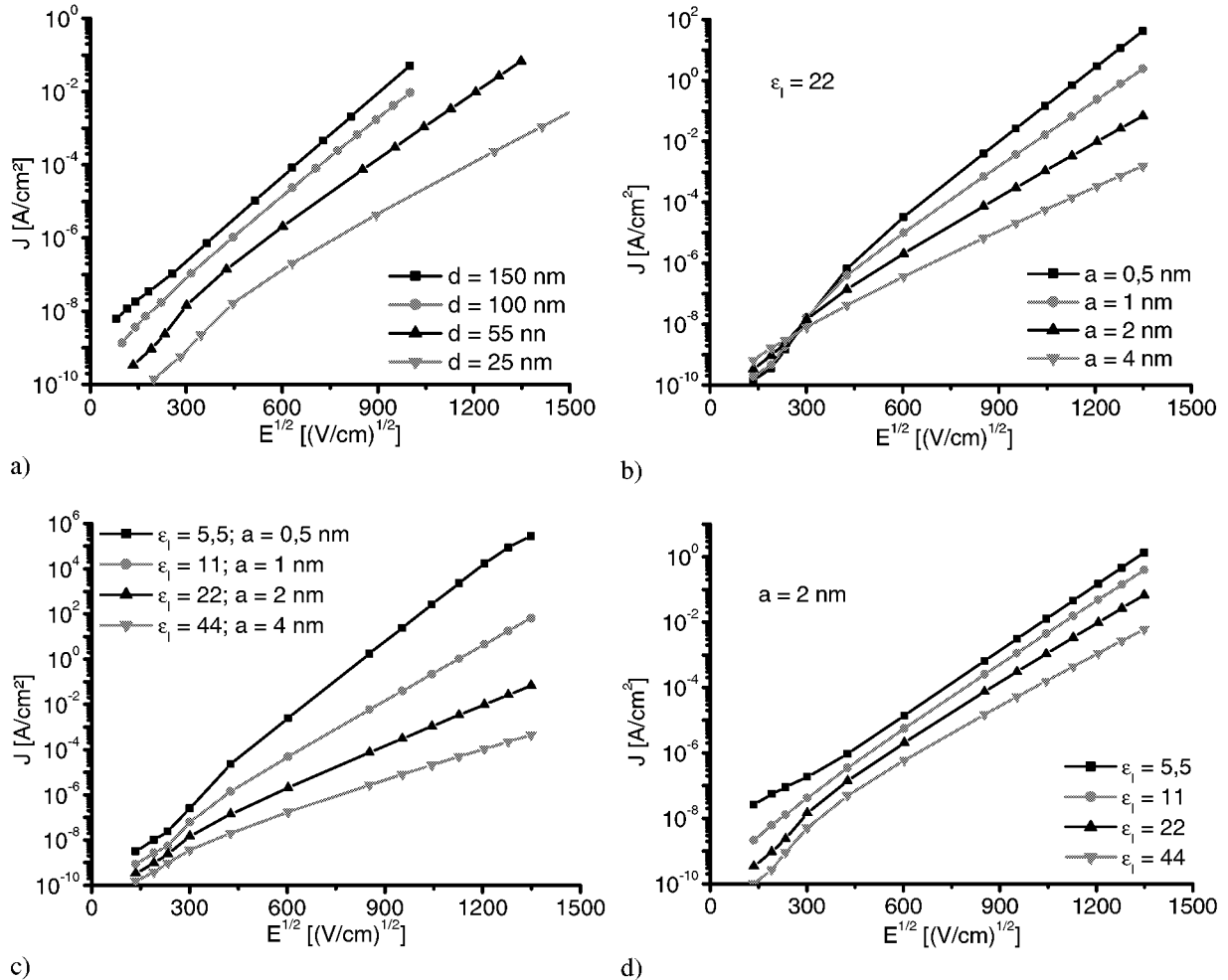


Abbildung 7.19: Abhängigkeit des Leckstroms von den Abmessungen der Schicht (d und a) und der Dielektrizitätskonstanten ϵ_I . Mit Ausnahme der variierten Größen wird der Parametersatz aus Tabelle 7.1 verwendet. Die Temperatur betrug $T = 425$ K. a) Leckstrom in Abhängigkeit von der Schichtdicke d . b) Leckstrom in Abhängigkeit von der Dicke der Randschicht a . c) Leckstrom in Abhängigkeit von der Dicke der Randschicht a und der Dielektrizitätszahl ϵ_I . Dabei ist das Verhältnis von ϵ_I/a konstant gehalten. d) Leckstrom in Abhängigkeit von der Dielektrizitätszahl ϵ_I bei konstanter Randschichtdicke a .

Die Variation der Randschichtdicke a hat einen ähnlichen Einfluss wie die Dicke. Die Steigung der $j(E)$ -Kurve nimmt mit abnehmender Randschichtdicke a zu. Wäre der Schottky-Strom und damit die Feldstärke E_0 an der Kathode alleine für den Strom verantwortlich, so sollte eine Verdopplung der Schichtdicke d den selben Effekt haben wie das Halbieren der Randschichtdicke a . Wie ein Vergleich zwischen Abbildung 7.19a und b zeigt, ist dies vor allem für kleine Feldstärken nicht der Fall. Wird neben der Dicke a der Randschicht auch die Dielektrizitätskonstante der Randschicht ϵ_I variiert, so dass das

Verhältnis von ϵ_I/a konstant bleibt, so ergibt sich die in Abbildung 7.19c gezeigte Abhängigkeit des Leckstroms. Die Steigung und der Betrag der $j(E)$ -Kurve nimmt mit abnehmender Dicke und Dielektrizitätskonstante der Randschicht zu. Das Verhältnis von ϵ_I/a lässt sich aus der Dickenabhängigkeit der Kapazitätsmessung bestimmen (Kapitel 6.1.2.2). Wird hingegen die Randschichtdicke a konstant gehalten und nur die Dielektrizitätskonstante der Randschicht ϵ_I geändert, so ändert sich der Leckstrom, wie in Abbildung 7.19d gezeigt. Im Vergleich zur Variation der anderen Parameter ist die Auswirkung der Änderung nicht so stark. Da sich weder die Dicke a noch die Dielektrizitätskonstante ϵ_I der Randschicht mit Hilfe der verwendeten Messmethoden bestimmen lässt, müssen sie als Fit-Parameter zur Anpassung des Modells an die Messungen verwendet werden.

Die Variation der Schichtabmessungen (d und a) und der Dielektrizitätskonstanten (ϵ_I und ϵ_B) haben von allem Einfluss auf die Steigung der Feldabhängigkeit des Leckstroms. Anders verhält es sich für die Konzentration der Donatoren. Aufgrund der Raumladung kommt es in der Schicht zu einem internen elektrischen Feld E_{int} , welches ebenfalls zu einer Erhöhung der Feldstärke an der Kathode führen kann. Dies hat wiederum eine Absenkung der effektiven Barrierenhöhe Φ_B^{eff} und damit einen größeren Leckstrom zur Folge. Das elektrische Feld E_0^{int} , das sich aufgrund von ionisierten Donatoren an der Kathode einstellt, berechnet sich für eine äußere Spannung $U = 0$ in erster Näherung aus der Gleichung 7.24 (siehe auch Gleichung 7.9).

$$E_0^{\text{int}} = -\frac{e_0 N_D d}{2\epsilon_0 \epsilon_I} d \quad (7.24)$$

Mit zunehmender externer Spannung verliert der Beitrag des internen elektrischen Feldes gegenüber dem externen Feld an Bedeutung. Somit wirkt sich eine Änderung der Donatorkonzentration vor allem für kleinere Felder auf den Leckstrom aus. Die Abbildung 7.20 zeigt den Einfluss der Donatorkonzentration N_D auf den Leckstrom. Die Steigung bei kleinen Feldstärken ($E < 350$ kV/cm) kann abhängig von der Donatorkonzentration kleiner oder größer als die Steigung im Hochfeldbereich sein. Für eine Konzentration $N_D \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ würde die Kurve eine Gerade darstellen.

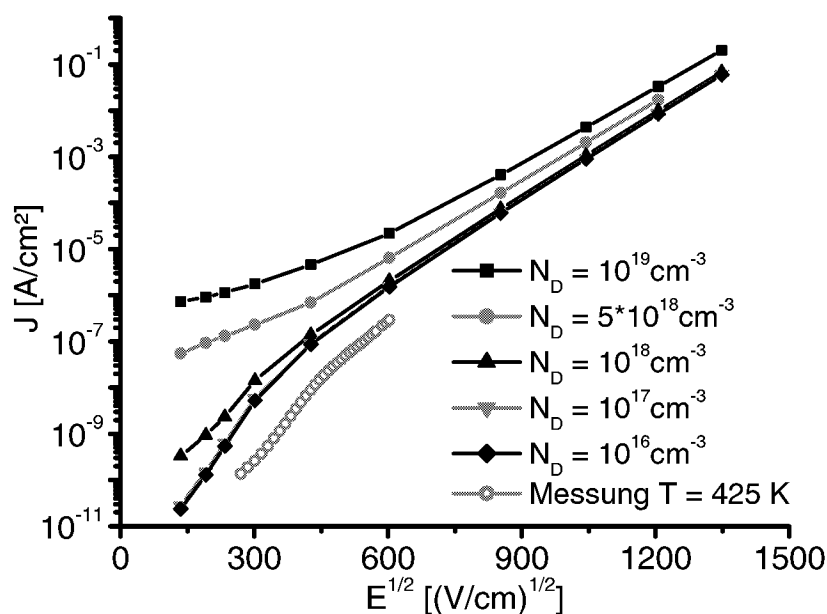


Abbildung 7.20: Einfluss der Donatorkonzentration N_D auf die Feldabhängigkeit des Leckstroms. Die Temperatur betrug $T = 425$ K.

Die bisher diskutierten Parameter hatten auch Auswirkungen auf das elektrische Feld E_0 an der Grenzfläche Elektrode-Dielektrikum. Dieses bestimmt wiederum die Höhe der Schottky-Barriere und damit die Randkonzentration der Elektronen n_0 . Die Beweglichkeit der Elektronen μ_n ist hingegen eine Materialeigenschaft, die keinen direkten Einfluss auf das Interface hat. In Abbildung 7.21 ist die Abhängigkeit des Leckstroms von der Elektronenbeweglichkeit μ_n aufgetragen. Diese wurde zwischen $0,0074$ und $74 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ variiert.

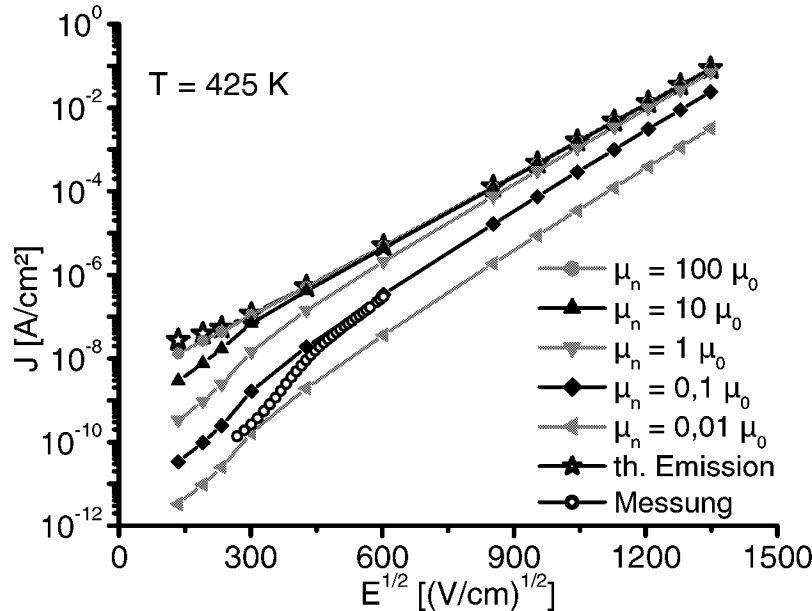


Abbildung 7.21: Abhängigkeit des Leckstroms von der Elektronenbeweglichkeit μ_n . Die Temperatur betrug $T = 425 \text{ K}$.

Mit ansteigender Beweglichkeit der Elektronen μ_n nähert sich der Leckstrom dem Schottky-Strom an (oberste $j(E)$ -Kurve in Abbildung 7.21; er ist für alle Beweglichkeiten gleich groß). Für große Elektronenbeweglichkeit, für die die freie Weglänge der Elektronen größer als die Schichtdicke ist, geht der Leckstrom in den Schottky-Strom über. Nimmt die Beweglichkeit ab, sinkt der Leckstrom gegenüber dem Schottky-Strom. Während sich die Kurve für höhere elektrische Feldstärken annähernd parallel verschiebt, ändert sich für kleine Feldstärken neben dem Betrag auch die Steigung und Krümmung der Kurve.

Die Simulationen zeigen, dass der Leckstrom kleiner als der Strom aufgrund der Schottky-Emission ist, d.h. der Strom ist immer volumenlimitiert. Auch wenn dies der Fall ist, zeigt er qualitativ zumindest für höhere elektrische Feldstärken das Verhalten der Schottky-Emission (in der Auftragung $\ln(j)$ über $\sqrt{E}$ und $\ln(J/T^2)$ über $1/T$ stellen die Kurven Geraden dar). Dieses Verhalten ist auf den starken Einfluss der Elektronenrandkonzentration n_0 zurückzuführen, die stark vom Interface (Elektrode-Dielektrikum) und damit von der Schottky-Absenkung abhängt. Die Form (Steigung und Krümmung) der $j(E)$ -Kurve lässt sich durch die Schichtdicke d , die Randschichtdicke a , die Dielektrizitätskonstanten der Randschicht ϵ_I und des Volumens ϵ_B , die Donorkonzentration N_D und die Elektronenbeweglichkeit μ_n verändern. Während die Barrierenhöhe Φ_B die Kurve parallel in vertikaler Richtung verschiebt, verändert die Messtemperatur T gleichzeitig die Steigung der Kurve. Damit ergibt sich ein großes Feld an Parametern, die zur Anpassung an die Messung variiert werden können. Um dieses Parameterfeld einzuschränken, sollten über die Messungen der Temperatur- und Feldabhängigkeiten des Leckstroms auch davon unabhängige Messungen wie z.B. Kapazitätsmessungen durchgeführt werden.

7.3.4. Vergleich Simulation – Experiment

In Abbildung 7.22 ist die an die Messung angepasste Feldabhängigkeit für eine BST-Schicht mit der Dicke $d = 55$ nm gezeigt. Die Simulation wurde auf die Messung bei einer Temperatur $T = 425$ K optimiert. Für die Simulation wurde der folgende Parametersatz verwendet: Dicke der Randschicht $a = 1,1$ nm, Dielektrizitätskonstante der Randschicht $\epsilon_I = 12,1$ und des Volumens $\epsilon_B = 550$, Donatorkonzentration $N_D = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, Beweglichkeit der Elektronen $\mu_n = 0,74 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, und eine Barrierenhöhe $\Phi_B = 1,52 \text{ eV}$. Die Dicke der Randschicht a und die Dielektrizitätskonstanten ϵ_I und ϵ_B wurden so gewählt, wie sie sich aus der gemessenen Dickenabhängigkeit der Permittivität ergeben (siehe Kapitel 6.1.2.2). Die Barrierenhöhe ist ungefähr $0,2 \text{ eV}$ höher als der Wert, der aufgrund der Austrittsarbeit des Metalls und der Elektronenaffinität der Schicht erwartet würde.

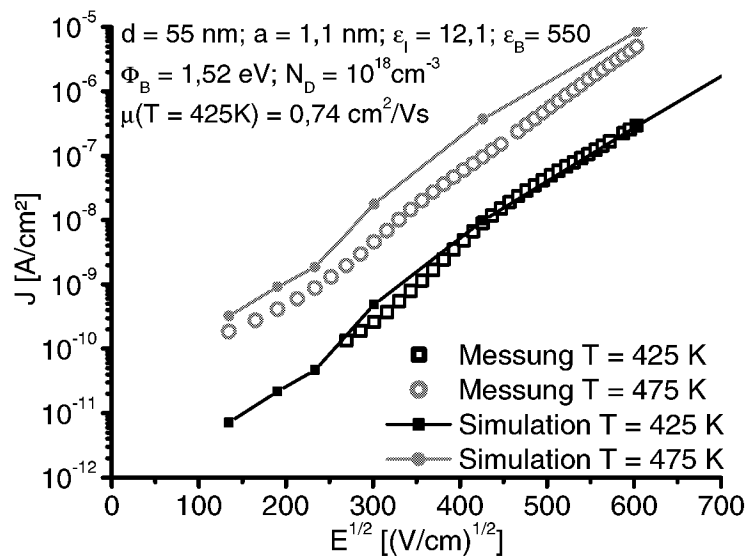


Abbildung 7.22: Gemessene und simulierte Feldabhängigkeit des Leckstroms für eine BST-Schicht der Dicke $d = 55$ nm bei einer Messtemperatur von $T = 425$ und 475 K.

Wird mit dem selben Parametersatz der Strom für die Temperatur $T = 475$ K berechnet, so liegt dieser bis zu einer halben Größenordnung über den Messwerten. Der Abstand zwischen den simulierten Leckstromkurven bei $T = 425$ K und $T = 475$ K wird in erste Linie von der Barrierenhöhe bestimmt. Um einen besseren Fit zu bekommen, muss die Barrierenhöhe Φ_B reduziert werden. Zum Ausgleich müsste jedoch gleichzeitig auch die Elektronenbeweglichkeit μ_n reduziert werden. Für eine Barrierenhöhe von $\Phi_B = 1,33 \text{ eV}$ müsste neben geringfügigen Änderungen der Dicke und der Dielektrizitätszahl der Randschicht, die Beweglichkeit der Elektronen μ_n um einen Faktor 100 auf $7,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ reduziert werden. Elektronenbeweglichkeit dieser Größenordnung werden z.B. stöstellenlimitierten Leitungsmechanismen [178][178] oder Hopping-Leitung zugeordnet. Da in der Simulation jedoch von Bandleitung ausgegangen wird, ist eine Elektronenbeweglichkeit $\mu_n < 0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ schwierig zu rechtfertigen [143].

Abbildung 7.23 zeigt zum einen einen Vergleich zwischen dem den Messwerten bei $T = 425$ K angepassten Leckstrom J_n der numerischen Simulation (siehe Abbildung 7.22) und dem entsprechenden Grenzstrom J_{sn} der Schottky-Injektion ($n \rightarrow 0$ in Gleichung 7.18). Zum anderen sind dort eingezeichnet der Schottky-Strom J_{sa} , der sich aus der analytischen Berechnung mit dem gleichen Parametersatz ergeben würde (siehe Gleichung 5.28 und 7.10) und der Schottky-Strom J_{hom} , der sich bei einem homogenen Dielektrikum ohne Niedrig- ϵ -Randschichten ergeben würde.

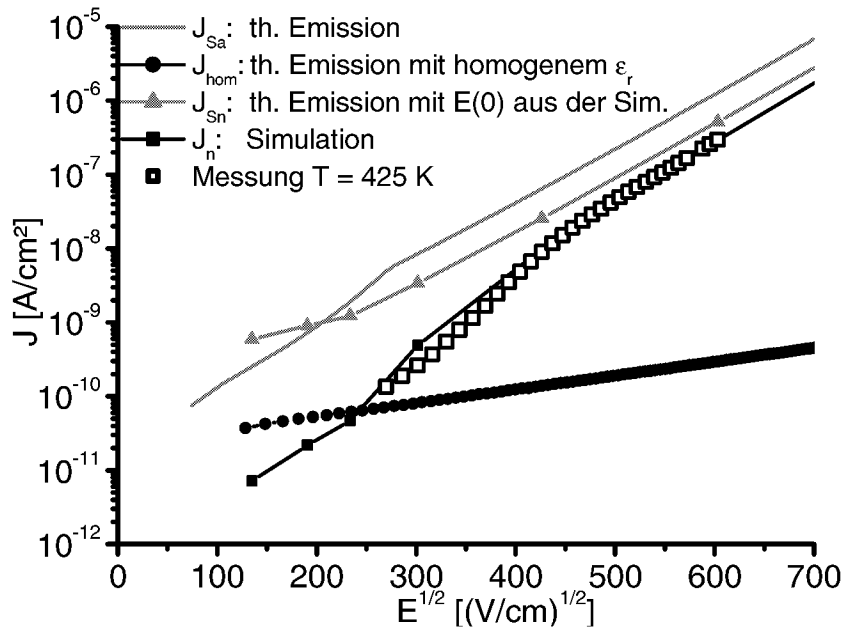


Abbildung 7.23: Vergleich zwischen analytischer Berechnung und numerischer Simulation für den Parametersatz: $d = 55$ nm, $a = 1,1$ nm, $\epsilon_I = 12,1$, $\epsilon_B = 550$, $N_D = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $\Phi_B = 1,52$ eV und $T = 425$ K.

Der Strom J_n liegt bis zu zwei Größenordnungen unter dem möglichen Grenz-Strom J_{Sn} . Zu größeren Feldstärken hin nähert er sich von unten bis auf den Faktor 2 an diesen an. Für große Feldstärken ist der Verlauf des Schottky-Stroms J_{Sn} eine gute Näherung. Bei kleinen elektrischen Feldstärken unterscheiden sich die Ströme nicht nur im Betrag stark, sondern weisen auch unterschiedliche Steigungen auf. Der Grund dafür ist der stärkere Einfluss der Schichteigenschaften bei kleineren Feldstärken.

Der Schottky-Strom J_{Sn} liegt für den größten Teil des betrachteten Feldbereichs ($E > 100$ kV/cm) ungefähr eine halbe Größenordnung unter dem Schottky-Strom J_{Sa} aus der analytischen Berechnung. D.h., dass das elektrische Feld E_0 an der Kathode bei der numerischen Simulation kleiner ist als bei der analytischen. Zurückzuführen ist dieser Unterschied darauf, dass bei der analytischen Lösung die Diffusionsspannung (Gleichung 7.22), die aufgrund des Konzentrationsunterschieds der Elektronen an Kathode und Anode entsteht, nicht berücksichtigt wurde und das angenommen wurde, dass die Schicht im Gleichgewicht ist. Würde man diese Korrekturen in der numerischen Simulation nicht berücksichtigen, wären die Kurven deckungsgleich. Außer bei kleinen Feldstärken - dort wirkt sich die Berücksichtigung des Doppelmaximums aus - überschätzt der analytisch bestimmte Schottky-Strom J_{Sa} den Strom J_{Sn} .

Im Vergleich zu diesen Strömen ist in der Abbildung 7.23 noch der Schottky-Strom J_{hom} dargestellt, der sich ergeben würde, wenn die Schicht eine homogene Dielektrizitätskonstante von 550 hätte. Da es in diesem Fall nur drei Fit-Parameter gibt, die effektive Richardson-Konstante A^* , die Barrierenhöhe Φ_B und die optische Dielektrizitätskonstante ϵ_{opt} , ist wie schon zu Beginn des Kapitels erwähnt, eine Anpassung ohne die Verwendung von unphysikalischen Parametern nicht möglich.

Vergleicht man die Dickenabhängigkeit der Messungen mit denen der Simulation, so ist die gleiche Tendenz zu erkennen: Steigender Leckstrom mit steigender Schichtdicke. Eine Anpassung mit einem einzigen Parametersatz, der sich bis auf die Dicken nicht unterscheidet, konnte im Rahmen der durchgeführten Variationen nicht gefunden werden. Allerdings wurden bisher längst nicht alle Variationsmöglichkeiten ausgeschöpft: z.B. unsymmetrische

Randschichten ($\epsilon_1 \neq \epsilon_3$ und/oder $a_1 \neq a_3$) und unsymmetrische Elektroden (Barrierenhöhen). Solche Variationen in den Simulationsrechnungen müssen auch für die Anpassung an die experimentellen Daten mit unterschiedlichen Elektrodenmaterialien durchgeführt werden. Nimmt man weitere unsichere Parameter hinzu wie eine effektive Elektronenmasse m^* , die von der Masse eines freien Elektrons abweicht, oder eine vom elektrischen Feld abhängige Dielektrizitätskonstante $\epsilon_r(E)$, so ergibt sich ein Parameterfeld, was noch viel Spielraum für weitere Simulationen aufweist.

Der Vergleich zwischen Messung und Simulation zeigt, dass das qualitative Verhalten der Schichten beschrieben werden kann und eine Anpassung möglich ist, wenn auch nicht mit einem für alle Parameter konsistenten Satz. Bessere Anpassungen gelingen durch andere Parametersätze, die dann jedoch physikalisch schwierig zu deutende Werte enthalten können. In der hier durchgeführten Simulationen wurden Effekte wie tiefe Störstellen, Hopping-Leitung oder die Injektion von Ladungsträgern durch die Tunnel-Emission nicht berücksichtigt. Die Implementierung dieser Mechanismen in das vorhandenen FDM-Modell wäre eine mögliche Erweiterung.

8. Schlussfolgerungen

8.1. Zusammenfassung

Für die zukünftige Verwendung von elektrokeramischen Dünnschichten in elektronischen Bauteilen wie z.B. Speichern, Sensoren und Aktoren, sind neben der Beherrschung der technischen Prozesse zur Integration dieser Materialien in die Siliziumtechnik vor allem deren elektrische Eigenschaften von Interesse.

Zur Untersuchung der elektrischen Eigenschaften wurden im Rahmen dieser Arbeit Metall-Dünnschicht-Metall-Teststrukturen aus den Materialsystemen STO und BST mittels CSD- und MOCVD-Verfahren hergestellt. Diese Proben wurden strukturell (SEM, XRD, XRF, AFM und SIMS) und elektrisch (C-U- und Leckstrommessung) charakterisiert. Der Schwerpunkt der Arbeit lag dabei auf der elektrischen Charakterisierung mittels Leckstrommessung. Basierend auf der Dickenabhängigkeit der Permittivität (C-U-Messungen) wurde zur Modellierung eine Dreischichtkapazität eingeführt, deren Randschichten im Vergleich zum Volumen, eine reduzierte Dielektrizitätszahl aufweisen. Die Entstehung dieser sogenannten „dead layer“ ist noch nicht geklärt und weiterhin Gegenstand der Forschung.

Die aus den Leckstrommessungen gewonnenen Daten wurden aus der Sicht verschiedener Leitungsmechanismen diskutiert (elektroden- und volumenbegrenzte Leitungsmechanismen). Hier stand das in der Literatur häufig zitierte und zur Interpretation verwendete Modell der Schottky-Emission im Vordergrund. Da die Interpretation der eigenen und fremder Messdaten durch diese Modelle zu teilweise unrealistischen und unphysikalischen Parametern wie z.B. einer Dielektrizitätszahl $\epsilon_r < 1$ führte, wurde im ersten Schritt das Modell des Dreischicht-Kondensators mit dem Schottky-Modell kombiniert und zur analytischen Berechnung des Leckstroms herangezogen. Im nächsten Schritt wurde der Stromtransport durch einen Dreischicht-Kondensator mittels der Finite-Differenzen-Methode numerisch simuliert. Im Gegensatz zur analytischen Berechnung wurde hier der Ladungstransport durch die Schicht berücksichtigt. Zur Iteration wurde das Gauß-Seidel-Verfahren verwendet.

Die Ergebnisse dieser Arbeit können in den folgenden Punkten zusammengefasst werden:

- Zur elektrischen Charakterisierung von Metall-Dünnschicht-Metall-Strukturen mittels Leckstrommessung wurde im Rahmen dieser Arbeit ein automatisierter Messplatz aufgebaut. Der in einer Vakuumkammer befindliche Probenhalter kann Proben mit einem Durchmesser von bis zu 200 mm aufnehmen. Die Vakuumkammer ermöglicht Messungen unter einer kontrollierten Atmosphäre bzw. unter einem leichten Vakuum und schirmt die Probe gleichzeitig vor äußeren Einflüssen (z.B. Licht) ab. Die Temperatur der Probe kann mit Hilfe eines in den Probenhalter integrierten Ofens zwischen Raumtemperatur und 750 K variiert werden. Eine aktive Kühlung mit Wasser oder flüssigem Stickstoff ermöglicht auch Messungen bei niedrigeren Temperaturen. Zur Kontaktierung der Proben wurden Messarme entwickelt, die auf einem Torsionslager gelagert sind und mit Hilfe von Elektromagneten vollautomatisch abgesenkt werden können. Diese Konstruktion ermöglicht eine genaue Kontrolle der Auflagekraft der Messspitzen und somit eine

zerstörungsfreie Kontaktierung. Der modulare Aufbau der Anlage ermöglicht einen schnellen und flexiblen Austausch von einzelnen Komponenten. Mit dem zur Zeit eingesetzten Elektrometer 6517A der Firma Keithley lassen sich Ströme bis in den Femto-Ampere-Bereich messen.

- Die strukturelle Analyse der auf platiniierten Wafern mit dem CSD-Verfahren hergestellten STO-Schichten zeigen, dass die Schichten in Säulen aufwachsen, deren Durchmesser zwischen 50 und 150 nm liegt. Die STO-Dünnschichten mit Dicken zwischen 50 und 150 nm weisen eine kubische Perowskit-Struktur mit einer Gitterkonstanten von $a \approx 3,9 \text{ \AA}$ auf und sind stark (111) texturiert. Die Rauigkeit der Oberfläche liegt bei diesen Proben zwischen 1,3 und 3,2 nm (RMS). Die mit dem MOCVD-Verfahren hergestellten BST-Schichten ($\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$) sind ebenfalls kolumnar gewachsen und haben einen Säulendurchmesser zwischen 30 und 50 nm. Diese Dünnschichten sind (100) orientiert und weisen einen leichten Titan-Überschuss auf. Die Rauigkeit der Oberfläche weist einen RMS von 3,5 nm auf.
- Sowohl die STO- wie auch die BST-Filme zeigen eine Dickenabhängigkeit der Permittivität. Die Einführung von Randschichten mit gegenüber dem Volumen reduzierten Dielektrizitätszahlen („dead layer“) erklären dieses Verhalten gut.
- Die Leckstrommessungen an den STO- und BST-Schichten zeigen, dass der Leckstrom sowohl vom verwendeten Elektrodenmaterial wie auch von der elektrokeramischen Schicht abhängt. Die Abhängigkeit des Leckstroms vom verwendeten Elektrodenmaterial sowie die qualitative Auswertung der Temperatur- und Feldabhängigkeit des Leckstroms lassen darauf schließen, dass die Schottky-Emission für den Stromtransport verantwortlich ist. Die quantitative Auswertung der Daten mit Hilfe des Schottky-Modells ergibt jedoch teilweise unrealistische bzw. unphysikalische Parameterwerte. Vor allem ist hier die Permittivität zu nennen, deren Berechnung häufig zu Werten führt, die kleiner als 1 sind. Auch die Auswertung mit Hilfe von anderen Modellen wie z.B. der Tunnel-Emission oder der Poole-Frenkel-Emission ergeben keine brauchbaren Ergebnisse.
- Basierend auf einem Drei-Schicht-Modell wurde unter vereinfachenden Annahmen (die Schicht befindet sich im Gleichgewicht) eine analytische Berechnung des Leckstroms im Rahmen der Schottky-Emission durchgeführt. Der Vergleich mit den Leckstrommessungen liefert Parameter, die im Gegensatz zur Schottky-Emission mit einem mittleren Feld $E = U/d$ (d.h. ohne „dead layer“) physikalisch nicht zu beanstanden sind.
- Mit Hilfe der Finite-Differenzen-Methode wurde der Stromtransport durch eine Metall-Dielektrikum-Metall-Struktur mit Randschichten simuliert. Diese Simulationen berücksichtigen sowohl die Schichteigenschaften (Beweglichkeit der Ladungsträger, Dotierung) wie auch die Barrierenabsenkung aufgrund der elektrischen Feldstärke an der Elektrode (Schottky-Absenkung). Im Gegensatz zur oben erwähnten analytischen Berechnung wird bei der numerischen Simulation nicht davon ausgegangen, dass sich das System im Gleichgewicht befindet. Der Strom durch die Grenzfläche Elektrode-Dielektrikum hat einen Sprung im Fermi-Niveau zur Folge. Darüber hinaus ist die Randkonzentration n_0 der Elektronen für $x = 0$ und $x = d$ unterschiedlich, was zu einer

Diffusionsspannung führt. Die externe Spannung teilt sich daher in zwei Terme auf, die elektrische Potentialdifferenz und die Diffusionsspannung. Die so berechneten Leckströme weisen ein Verhalten auf, das qualitativ in weiten Bereichen denen der Schottky-Emission gleicht. Abweichungen ergeben sich vor allem für kleine elektrische Felder. Die Form der Feldabhängigkeit des Leckstroms wird vorwiegend durch die Abmessungen und Eigenschaften der Schicht bestimmt (Schichtdicke d , Dicke der Randschicht a , Permittivität der Randschicht ϵ_1 und des Volumens ϵ_B , Donatorkonzentration N_D und Elektronenbeweglichkeit μ_n). Die Messtemperatur T und die Barrierenhöhe Φ_B legen die absolute Lage der $j(E)$ Kurve fest.

Das der Schottky-Emission ähnliche Verhalten des simulierten Leckstroms ist darauf zurückzuführen, dass die Schichtleitfähigkeit stark durch die Elektronenrandkonzentration n_0 an der Kathode bestimmt wird. Die Parameter, die sich durch die Anpassung an die Messungen ergeben, sind im Gegensatz zu den Werten die aus den einfachen Modellen (ohne Dreischichtkondensator) extrahiert wurden, physikalisch sinnvoll. Die experimentell gefundene Temperaturabhängigkeit konnte mit diesem Modell nur in Teilbereichen bei hohen Temperaturen angepasst werden. Ähnlich der simulierten Feldabhängigkeit des Leckstroms zeigt die simulierte Temperaturabhängigkeit qualitativ das Verhalten der Schottky-Emission.

Ein wesentlicher Fortschritt des hier vorgestellten Modells gegenüber den in der Literatur diskutierten grenzflächenlimitierten Strömen ist die physikalisch richtige Beschreibung der thermionischen Injektion als maximalen Grenzwert des Stromes, der durch die Transporteigenschaften des Dielektrikums nach unten korrigiert wird.

8.2. Ausblick

Die Beschreibung der Dickenabhängigkeit der Permittivität und die numerische Simulation zum Ladungstransport durch eine elektrokeramische Schicht basieren auf Randschichten mit reduzierten Dielektrizitätskonstanten. Da die Ursache und die Entstehung dieser „dead layer“ noch nicht geklärt sind, ist eine weitere Untersuchung in dieser Richtung sinnvoll.

Die Vielzahl von Herstellungsmethoden und deren Prozessparameter führt zu Schichten mit stark unterschiedlicher Morphologie. Dies erschwert die Untersuchung der Leitungsmechanismen in elektrokeramischen Dünnschichten stark. Die Untersuchung von einkristallinen Dünnschichten würde z.B. den Einfluss von Korngrenzen und Poren ausschließen. Denkbar wäre auch die Untersuchung der lokalen Leitfähigkeit einer kolumnar gewachsenen Dünnschicht ohne Top-Elektrode mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops (AFM). Mit einer Spannungsquelle und einem Amperemeter ließe sich der Strom zwischen der Bottom-Elektrode und der als Top-Elektrode verwendeten Messspitze (Betrieb im Kontaktmodus) messen und die lokale Leitfähigkeit bestimmen. Messungen dieser Art würden Rückschlüsse auf den Stromtransport entlang von Korngrenzen und durch das Volumen zulassen. Um derartige Messungen bei kleinen Feldstärken durchführen zu können, müsste die Messtechnik noch weiter verfeinert werden, da aufgrund der kleinen Top-Elektrodenfläche (der Krümmungsradius der Messspitze beträgt einige nm) die absoluten Ströme sehr klein werden. Darüber hinaus lässt sich die Anordnung nicht mehr durch einen einfachen

Plattenkondensator beschreiben, sondern es muss die komplexe geometrische Anordnung bei der Auswertung berücksichtigt werden.

Neben weiteren Messungen wäre auch ein Ausbau der Simulationen denkbar. Ein erster Schritt wäre die Berücksichtigung der hier vernachlässigten Löcher h^+ und Akzeptoren N_A . Darüber hinaus wäre die Einführung unsymmetrischer Kontakte in Kombination mit unsymmetrischen Randschichteigenschaften (Dicke d und Dielektrizitätszahl ϵ_I) sinnvoll. Neben der Feldabhängigkeit der Dielektrizitätszahl $\epsilon_r(E)$ wäre auch, wie dies bereits für die Dielektrizitätskonstante geschehen, die Verwendung ortsabhängiger Größen, wie z.B. die Donator- und Akzeptorkonzentration ($N_D(x)$, $N_A(x)$) denkbar. Die Randbedingung der Simulation könnten auch dahingehend erweitert werden, dass neben der thermionischen Emission (Schottky-Emission) auch die Injektion aufgrund der Tunnel-Emission berücksichtigt wird. Durch eine sinnvolle Kombination von Messungen und Simulationen ließe sich so das Verständnis der Transportmechanismen in elektrokeramischen Dünnschichten verbessern.

Anhang

A.1. Übersichtstabelle zu den untersuchten Schichten

Tabelle 1: Auflistung der untersuchten Proben.

Name	Material	Dicke [nm]	Unter- elektrode	Ober- elektrode	Br / Sr	GII / Ti (A+B/C)	Beschichtung
JÜ 001	STO	150	Pt	Pt			STO 150
JÜ 002	STO	150	Pt	Pt			LA 150
AC 001A	STO	150	Pt	Pt			STO 150
AC 001B	STO	150	Pt	Au			STO 150
AC 001C	STO	150	Pt	Al			STO 150
AC 002	STO	150	Pt	Pt			LA 150
AC 003	STO	150	Pt	Pt			Fe 150
AC 004	STO	50	Pt	Pt			La/STO 20/30
AC 005	STO	100	Pt	Pt			La/STO 20/80
AC 006	STO	150	Pt	Pt			La/STO 20/130
AC 007	STO	150	Pt	Pt			Fe/STO 20/130
AC 008	STO	150	Pt	Pt			La/STO/La 20/110/20
AC 009	STO	150	Pt	Pt			Fe/STO/Fe 20/110/20
AC 010	STO	150	Pt	Pt			STO/La/STO 40/70/40
AC 011	STO	150	Pt	Pt			STO/Fe/STO 40/70/40
AC 012	STO	ohne	Pt	Pt			ohne
BST 278	BST	33,2	Pt	Pt	2,54	0,94	BST
BST 285	BST	27	Pt	Pt	2,33	0,97	BST
BST 286	BST	55	Pt	Pt	2,24	0,93	BST
BST 287	BST	13,3	Pt	Pt	2,22	0,98	BST
BST 291	BST	20	Pt	Pt	2,20	0,94	BST
BST 292	BST	109	Pt	Pt	2,39	0,93	BST
BST 060	BST	60	SRO	Pt	1,00		BST

A.2. Syntheseprotokoll zur Herstellung der CSD-Lösungen

Aufgabe:

Herstellung von Lösungen zur Abscheidung von dotierten (La bzw. Fe) und undotierten SrTiO_3 -Schichten.

Stammlösungen:

Strontiumacetat in Essigsäure

Herstellung:

Berechnung und Einwaage für zwei Ansätze zu je 50 ml 0,7m Lösung (Durchgeführt am 24.09.1999 und 06.10.1999, danach vereinigt).

Einwaagen (auf Sartorius LC621P):

$35,00 \text{ mmol SrCO}_3$ (Merk Selectipur) (MG 147,63 g/mol) = 5,167 g

Strontiumcarbonat mit 40 ml Essigsäure unter Rückfluss 5 Stunden gekocht und quantitativ (4x spülen mit etwa 1 ml Essigsäure) in einen 50 ml Maßkolben überführt. Nach dem Abkühlen wird mit Essigsäure bis zur Markierung aufgefüllt. Klare, farblose Lösung.

Strontiumacetat mit 1% at La in Essigsäure

Herstellung:

Berechnung und Einwaage für 50 ml 0,7m Lösung.

Einwaagen (auf Analysenwaage Sartorius MC210S):

$34,475 \text{ mmol (98,5 \%)} \text{ SrCO}_3$ (Merk) (MG 147,63 g/mol) = 5,0895 g

$0,350 \text{ mmol (1\%)} \text{ Lanthanacetylacetonat}$ (Strem) (MG 436,23 g/mol) = 0,1527 g

Strontiumcarbonat und $\text{La}(\text{acac})_3$ mit 40 ml Essigsäure unter Rückfluss 5 Stunden gekocht und quantitativ (4x spülen mit etwa 1 ml Essigsäure) in einen 50 ml Maßkolben überführt. Nach dem Abkühlen wird mit Essigsäure bis zur Markierung aufgefüllt. Klare, leicht gelbliche Lösung.

Eisenacetylacetonat in Essigsäure

Herstellung:

Berechnung und Einwaage für 100 ml 0,01m Lösung.

Einwaagen (auf Analysenwaage Sartorius MC210S):

$1,00 \text{ mmol Eisenacetylacetonat}$ (Riedel de Haen) (MG 353,17 g/mol) = 0,3532 g

$\text{Fe}(\text{acac})_3$ wird im Maßkolben in Essigsäure gelöst und bis zur Markierung aufgefüllt. Tief rotorange Lösung.

Precursoren:

Die Precursoren zur Schichtherstellung werden aus den Stammlösungen gemischt.

Sr-Ti-Precursor:

Herstellung:

Berechnung und Einwaage für 250 ml 0,01m Sr-Ti-Lösung in Essigsäure/Methoxyethanol 2:1. Ansatz vom 14.12.1999.

Einwaagen (auf Analysenwaage Sartorius MC210S):

25,0 mmol Tetra-t-butylorthotitanat (TBT) (Merk) (MG 340,32 g/mol, Gehalt 100,16%) = 8,495 g

50 mmol Acetylacetonat (Riedel de Haen) (MG 100,12 g/mol) = 5,006 g

25,0 mmol Sr (0,700 mmol/ml) = 35,71 ml

18 ml Methoxyethanol (zum Ausgleich der durch die Sr-Lösung eingebrachten Essigsäure)

Die Ausgangsstoffe werden in dieser Reihenfolge in ein 250 ml Maßkolben eingebracht und dieser mit Essigsäure/Methoxyethanol 2:1 bis zur Markierung aufgefüllt. Klare gelbe Lösung.

Sr(La)-Ti-Precursor:

Herstellung:

Berechnung und Einwaage für 100 ml 0,1m Sr(1% La)-Ti-Lösung in Essigsäure/Methoxyethanol 2:1. Ansatz vom 14.12.1999.

Einwaagen (auf Analysenwaage Sartorius MC210S):

10,0 mmol Tetra-t-butylorthotitanat (TBT) (Merk) (MG 340,32 g/mol, Gehalt 100,16%) = 3,398 g

20 mmol Acetylaceton (Riedel de Haen) (MG 100,12 g/mol) = 2,002 g

10,0 mmol Sr/La(0,700 mmol/ml) = 14,29 ml

12,2 ml Methoxyethanol (zum Ausgleich der durch die Sr-Lösung eingebrachten Essigsäure)

Die Ausgangsstoffe werden in dieser Reihenfolge in einen 100 ml Maßkolben eingebracht und dieser mit Essigsäure/Methoxyethanol 2:1 bis zur Markierung aufgefüllt. Klare gelbe Lösung.

Sr-Ti(Fe)-Precursor:

Herstellung:

Berechnung und Einwaage für 100 ml 0,1m Sr-Ti(1% Fe)-Lösung in Essigsäure/Methoxyethanol 2:1. Ansatz vom 14.12.1999.

Einwaagen (auf Analysenwaage Sartorius MC210S):

9,90 mmol Tetra-t-butylorthotitanat (TBT) (Merk) (MG 340,32 g/mol, Gehalt 100,16%) = 3,364 g

20 mmol Acetylacetonat (Riedel de Haen) (MG 100,12 g/mol) = 2,002 g

10,0 mmol Sr/La)(0,700 mmol/ml) = 14,29 ml

0,10 mmol Fe(acac)₃ (0,010 mmol/ml) = 10,0 ml

17,2 ml Methoxyethanol (zum Ausgleich der durch die Fe- und Sr-Lösung eingebrachten Essigsäure)

Die Ausgangsstoffe werden in dieser Reihenfolge in einen 100 ml Maßkolben eingebracht und dieser mit Essigsäure/Methoxyethanol 2:1 bis zur Markierung aufgefüllt. Klare rotorange Lösung.

Literatur

- [1] O. Auciello, R. Waser (Hrsg.), „Science and Technology of Electroceramic Thin Films“, *NATO ASI-Series E: Applied Sciences* **284**, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1995).
 - [2] O. Auciello, R. Ramesh, Guest Editors, „Electroceramic Thin Films, Part I: Processing“, *Mat. Res. Soc. Bulletin* **21**, June (1996).
 - [3] O. Auciello, R. Ramesh, Guest Editors, „Electroceramic Thin Films, Part II: Device Applications“, *Mat. Res. Soc. Bulletin* **21**, June (1996).
 - [4] H. Schaumburg, „Keramik“, Bd. 5 der Reihe Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik, *Teubner Verlag*, Stuttgart (1994).
 - [5] Vorlesungsmanuskript „Elektrokeramische Materialien“, 26. IFF-Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich GmbH, Inst. f. Festkörperforschung, ISBN 3-89336-146-4 (1995).
 - [6] J. F. Scott, „Ferroelectric memories“, *Physics World*, 46 February (1995).
 - [7] J. F. Scott, C. A. Paz de Araujo, „Ferroelectric Memories“, *Science* **246**, 1400 (1989).
 - [8] U. Böttger, „Ferroelectric RAMs“, *Neue Materialien für die Informationstechnik*, 32. IFF-Ferienkurs, ISBN 3-89336-279-7, C2.1 (2001).
 - [9] A. Spitzer, „Dielektrische Schichten für die Speicherzelle in DRAMs“, *Elektrokeramische Materialien*, 26. IFF-Ferienkurs, ISBN 3-89336-146-4, C3.1 (1995).
 - [10] B. M. Melnick, „Development Challenges of Gigabit Scale 1T-1C DRAMs“, *Intern. Symp. on Integrated Ferroelectrics*, (1999).
 - [11] H. Watanabe, T. Tatsumi, S. Ohnishi, T. Hamade, I. Honna, T. Kikkawa, *IEDM Techn. Dig.*, 259 (1992).
 - [12] P. C. Fazan, “Trends in the development of ULSI DRAM capacitors”, *Integr. Ferroelectrics* **4**, 247 (1994).
 - [13] H. Schroeder, „High-Permittivity Materials for DRAMs“, *Neue Materialien für die Informationstechnik*, 32. IFF-Ferienkurs, ISBN 3-89336-279-7, C1.1 (2001).
 - [14] T. Ueda, A. Noma, D. Ueda, “GaAs MMIC Chip-Sets for Mobile Communication Systems with On-Chip Ferroelectric Capacitors”, *Integr. Ferroel.* **7**, 45 (1995).
 - [15] 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**, 145 (1997).
 - [16] A. I. Kingon, S. K. Streiffer, C. Basceri, S. R. Sommerfelt, „High-Permittivity Perovskite Thin Films for Dynamic Random Access Memories“, *MRS Bulletin* **21**, 46 (1996).
-

- [17] B. E. Gnade, S. R. Summerfelt, D. Crenshaw, „Processing and device issues of high permittivity materials for DRAMs“, *Science and Technology of Electroceramic Thin Films, NATO ASI Series E: Applied Sciences*. **284**, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 373 (1995).
 - [18] D. E. Kotecki, „High-K Dielectric Materials for DRAM Capacitors“, *Semiconductor International*, 109 (1996).
 - [19] U. Müller, „Anorganische Strukturchemie“, *Teubner Verlag*, Stuttgart (1992).
 - [20] F. S. Galasso, „Perovskites and High T_C Superconductors“, *Gordon and Breach*, ISBN 2-88124-391-6, London (1990).
 - [21] R. D. Shannon, „Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides“, *Acta Cryst.* **A32**, 751 (1976).
 - [22] J. E. Huheey, „Anorganische Chemie – Prinzipien von Struktur und Reaktivität“, *Verlag Walter de Gruyter*, Berlin (1988).
 - [23] Y. Xu, „Ferroelectric Materials and their Applications“, North-Holland Publishing, Amsterdam (1991).
 - [24] Landolt-Börnstein, „Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology: Ferroelectrics Oxides“, **III/16a**, New Series, *Springer Verlag*, Berlin (1981).
 - [25] S. Hoffmann-Eifert, „Dielectrics and Optics“, *Neue Materialien für die Informationstechnik*, 32. IFF-Ferienkurs, ISBN 3-89336-279-7, A1.1 (2001).
 - [26] R. C. Neville, B. Hoeneisen, C. A. Mead, „Permittivity of Strontium Titanate“, *J. Appl. Phys.* **43**, 2124 (1972).
 - [27] A. D. Hilton, B. W. Ricketts, „Dielectric Properties of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ Ceramics“, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29**, 1321 (1996).
 - [28] R. Moos, K. H. Härdtl, „Defect Chemistry of Donor-Doped and Undoped Strontium Titanate Ceramics between 1000 °C and 1400 °C“, *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 2549 (1997).
 - [29] T. Bieger, J. Maier, R. Waser, „Optical Investigation of Oxygen Incorporation in $SrTiO_3$ “, *Solid State Ionics*. **53-56**, 578 (1992):
 - [30] A. M. J. H. Seuter, „Defect Chemistry and Electrical Transport Properties of Barium Titanate“, *Philips Res. Repts. Suppl.* **3**, (1994).
 - [31] V. E. Henrich, G. Dresselhaus, H. J. Zeiger, „Surface defects and the electronic structure of $SrTiO_3$ surfaces“, *Phys. Rev.* **B 17**, 4908 (1978).
 - [32] L. Hafid, G. Godefroy, A. El Idrissi, F. Michel-Calendini, „Absorption spectrum in the near UV and electronic structure of pure barium titanate“, *Solid State Comm.* **66**, 841 (1988).
-

- [33] S. Hoffmann, "Modifizierte Erdalkalititanat-Dünnschichten für integrierte Bauelemente: Morphologie, dielektrische Eigenschaften und Ladungstransport-mechanismen", Dissertation, RWTH Aachen, *VDI-Verlag*, Reihe 9, Nr. 288, (1998).
 - [34] G. W. Dietz, „SrTiO₃-Dünnschichten unter dem Einfluß elektrischer Gleichfelder“, Dissertation, RWTH-Aachen, *VDI-Verlag*, Reihe 21, Nr. 215 (1997).
 - [35] H. Kawano, K. Morii, Y. Nakayama, „Effects of crystallization on structural and dielectric properties of thin amorphous films of (1-x)BaTiO₃-xSrTiO₃ (x=0-0.5,1.0)“, *J. Appl. Phys.* **73**, 5141 (1993).
 - [36] L. A. Knauss, J. M. Pond, J. S. Horwitz, D. B. Chrisey, „The effect of annealing on the structure and dielectric properties of Ba_xSr_{1-x}TiO₃ ferroelectric thin films“, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 25 (1996).
 - [37] D. Ivanov, M. Caron, L. Ouellet, S. Blain, N. Hendricks, J. Currie, „Structural and dielectric properties of spin-on barium-strontium titanate thin films“, *J. Appl. Phys.* **77**, 2666 (1995).
 - [38] C. J. Peng, S. B. Krupanidhi, „Structures and electrical properties of barium strontium titanate thin films grown by multi-ion-beam reactive sputtering technique“, *J. Mater. Res.* **10**, 708 (1994).
 - [39] C. Basceri, S. K. Streiffer, A. I. Kingon, R. Waser, „The dielectric response as a function of temperature and film thickness of fiber-textured (Ba,Sr)TiO₃ thin films grown by chemical vapor deposition“, *J. Appl. Phys.* **82**, 2497 (1997).
 - [40] K. Takemura, T. Sakuma, Y. Miyasaka, „High dielectric constant (Ba,Sr)TiO₃ thin films prepared on RuO₂/sapphire“, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2967 (1994).
 - [41] R. Waser, „Dielectric Analysis of Integrated Ceramic Thin Film Capacitors“, *Integr. Ferroelectrics* **15**, 39 (1997).
 - [42] G. Arlt, D. Hennings, G. de With, „Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics“, *J. Appl. Phys.* **58**, 1619 (1985):
 - [43] G. Rupprecht, R. O. Bell, B. D. Silverman, „Nonlinearity and microwave losses in cubic strontium-titanate“, *Phys. Rev.* **123**, 97 (1961).
 - [44] R. A. van der Berg, P. W. M. Blom, J. F. M. Cillessen, R. M. Wolf, „Field dependent permittivity in metal-semiconducting SrTiO₃ Schottky diodes“, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 697 (1995).
 - [45] U. Böttger, „Dielektrische Dispersion durch Domänenwandrelaxationen“, Dissertation, RWTH Aachen, (1994).
 - [46] R. Waser, „Microstructure of ceramic thin films“, *Solid State & Mater. Science* **1**, 706 (1996).
 - [47] R. Waser, „Defect Chemistry of Alkaline Earth Titanates“, *Elektrokeramische Materialien*, 26. IFF-Ferienkurs, ISBN 3-89336-146-4, C2.1 (1995).
-

- [48] C. Ohly, S. Hoffmann, K. Szot, R. Waser, "High Temperature Conductivity Behavior of Doped SrTiO₃ Thin Films", *Integrated Ferroelectrics* **33**, 363 (2001).
 - [49] D. M. Smyth, „Effect of impurities on electrical conductivity of capacitor dielectrics“, *Proceedings of the First China-U.S. Seminar on the Microstructure and Properties of Ceramic Materials, Shanghai*, 399-409 North-Holland, Amsterdam, (1984).
 - [50] N.-H. Chan, D. M. Smyth, „Defect chemistry of BaTiO₃“, *J. Electrochem. Soc.* **123**, 1584 (1976)
 - [51] N.-H. Chan, R. K. Sharma, D. M. Smyth, „Nonstoichiometry in Undoped BaTiO₃“, *J. Am. Ceram. Soc.* **64**, 556 (1981).
 - [52] N.-H. Chan, R. K. Sharma, D. M. Smyth, „Nonstoichiometry in SrTiO₃“, *J. Electrochem. Soc.* **128**, 1762 (1981).
 - [53] D. M. Smyth, „Effect of impurities on electrical conductivity of capacitor dielectrics“, (Hrsg.) R. A. Huggins et al., *Ann. Rev. of Mat. Sci.*, Annual Reviews Inc., Palo Alto, 329 (1985).
 - [54] R. Moos, „Donatordotierungen in Strontiumtitanat: Elektrische Eigenschaften und modellhafte Beschreibung“, Dissertation, Universität Karlsruhe, *VDI-Verlag*, Reihe 5, Nr. 363 (1994).
 - [55] W. Menesklou, „Kompensationsmechanismen der Überschußladung in lanthandotiertem Barium- und Strontiumtitanat“, Dissertation, Universität Karlsruhe, *VDI-Verlag*, Reihe 5, Nr. 481 (1997):
 - [56] F. A. Kröger, H. J. Vink, „Solid State Physics“, *Academic Press*, New York (1956).
 - [57] R. Waser, „Lineare und nicht-lineare Widerstände“, *Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik: Keramik*, (Hrsg.) H. Schaumburg, *B. G. Teubner*, Stuttgart (1994).
 - [58] R. Waser, T. Bieger, J. Maier, „Determination of acceptor concentrations and energy levels in oxides using an optoelectrochemical technique“, *Sol. Stat. Com.* **76**, 1077 (1990).
 - [59] H.-J. Hagemann, „Akzeptorionen in BaTiO₃ und SrTiO₃ und ihre Auswirkung auf die Eigenschaften von Titanatkeramiken“, Dissertation, RWTH Aachen, (1980).
 - [60] U. Poppe, „Herstellung von Oxidschichten mit physikalischen Methoden: Sputtern, reaktives Aufdampfen, Laserablation“, *Elektrokeramische Materialien*, 26. IFF-Ferienkurs, ISBN 3-89336-146-4, B4.1 (1995).
 - [61] K. Iijima, T. Terashima, Y. Bando, K. Kamigaki, H. Terauchi, „Atomic layer growth of oxide thin films with perovskite-type structure by reactive evaporation“, *J. Appl. Phys.* **72**, 2840 (1992).
 - [62] T. Sakuma, S. Yamamichi, S. Matsubara, H. Yamaguchi, Y. Miyasaka, „Barrier layers for realization of high capacitance density in SrTiO₃ thin-film capacitor on silicon“, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2431 (1990).
-

- [63] K. Abe, S. Komatsu, „Epitaxial growth of SrTiO₃ films on Pt electrodes and their electrical properties“, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 2985 (1992).
 - [64] S.-H. Nam, H.-G. Kim, „The effect of heat treatment on SrTiO₃ thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering“, *J. Appl. Phys.* **72**, 2895 (1992).
 - [65] S.-H. Nam, W.-J. Lee, H.-G. Kim, „Oriented growth of SrTiO₃ thin films on Si substrate by radio frequency magnetron sputtering“, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **27**, 866 (1994).
 - [66] T. Hirano, T. Fujii, K. Fujion, K. Sakuta, T. Kobayashi, „Epitaxial SrTiO₃ thin films grown by ArF excimer laser deposition“, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L511 (1992):
 - [67] M. Yoshimoto, H. Ohkubo, N. Kanda, H. Koinuma, „Two-dimensional epitaxial growth of SrTiO₃ films on carbon-free clean surface of Nb-doped SrTiO₃ substrate by laser molecular beam epitaxy“, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 3664 (1992).
 - [68] E. Wiener-Avnear, „Artificially engineered pyroelectric Sr_{1-x}Ba_xTiO₃ superstructure films“, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1784 (1994).
 - [69] M.-H. Yeh, K.-S. Liu, I.-N. Lin, „Structure and dielectric properties of SrTiO₃ films prepared by pulsed laser deposition technique“, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 2447 (1995).
 - [70] K.-O. Grosse-Holz, J. F. M. Cillessen, P. W. M. Blom, R. Waser, „Epitaxial growth and characterization of La doped SrTiO₃ thin films“, *Proceedings of the Electroceramics IV* **2**, IBSN 3-86073-287-0, Aachen, 883 (1994).
 - [71] B. A. Tuttle, R. W. Schwartz, „Solution Deposition of Ferroelectric Thin Films“, *Mat. Res. Soc. Bulletin* **6**, 49 (1996).
 - [72] M. Klee, „Schichtherstellung mit chemischen Methoden: Sol-Gel, MOD“, *Elektrokeramische Materialien*, 26. IFF-Ferienkurs, ISBN 3-89336-146-4, B5.1 (1995).
 - [73] R. W. Schwartz, „Chemical Solution Deposition of Perovskite Thin Films“, *Chemistry of Materials* **9**, 2325 (1997).
 - [74] G. Yi. M. Sayer, „Sol-gel processing of complex oxide films“, *Ceram. Bull.* **70**, 1173 (1991).
 - [75] M. de Keijser, G. J. M. Dormans, „Chemical Vapor Deposition of Electroceramic Thin Films“, *Mat. Res. Soc. Bulletin* **6**, 37 (June 1996).
 - [76] P. Kirilin, S. Bilodeau, P.C. Van Buskirk, „MOCVD of (Ba,Sr)TiO₃ for ULSI DRAMs“, *Integrated Ferroelectrics* **7**, 307 (1995).
 - [77] K. Eguchi, M. Kiyotoshi, „Chemical Vapor Deposition of (Ba,Sr)TiO₃ Thin Films for Application in Gigabit Scale Dynamic Random Access Memories“, *Integrated Ferroelectrics* **14**, 33 (1997).
 - [78] R. Waser, „Funktionskeramische Dünnschichten in der Informationstechnik“, *Tagungsband zur DGM-Werkstoffwoche*, Juni (1996)
-

- [79] T. Nakamura, H. Tokuda, S. Tanaka, M. Iiyama, „Dielectric Properties of SrTiO_3 Films Grown by Ozone-Assisted Molekular Beam Epitaxy“, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 1906 (1995).
- [80] K. Shimura, Y. Daitoh, Y. Yano, T. Terashima, Y. Bando, Y. Matsuda, S. Komiyama, “Superconductivity in the surface of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films. Role of the charge reservoir block on the occurrence of the superconductivity in one-unit-cell thick $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ”, *Physica C* **228**, 91 (1994).
- [81] P. Berberich, W. Assmann, W. Prusseit, B. Utz, H. Kinder, „Large area deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ films by thermal co-evaporation“, *J. of Alloys & Compounds* **195**, 271 (1993).
- [82] S. M. Rosnagel, „Multicomponent and multilayered thin films for advanced microtechnologies: techniques, fundamentals and devices“, Hrsg. O. Auciello, J. Engemann, *Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht (1993).
- [83] U. Poppe, J. Schubert, R. R. Arons, W. Evers, C. Freiburg, W. Reichert, K. Schmidt, W. Sybertz, K. Urban, „Direct production of crystalline superconducting thin films of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ by high-pressure oxygen sputtering“, *Solid State Comm.* **66**, 661 (1988).
- [84] U. Poppe, N. Klein, U. Dähne; H. Soltner, C. L. Jia, B. Kabius, K. Urban, A. Lubig, K. Schmidt; S. Hensen, S. Orbach; G. Müller, H. Piel, „Low-resistivity epitaxial $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ thin films with improved microstructure and reduced microwave losses“, *J. Appl. Phys.* **71**, 5572 (1992)
- [85] J.-P. Krumme, V. Doormann, F. Welz, O. Dössel, „Ion-beam sputter deposition process for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin film structures“, *J. Mater. Res.* **9**, 2747 (1994).
- [86] S. Yamamichi, T. Sakuma, K. Takemura, Y. Miyasaka, „ SrTiO_3 thin films preparation by ion beam sputtering and its dielectric properties“, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 2193 (1991).
- [87] M. Y. Chern, A. Gupta, B. W. Hussey, T. M. Shaw, „Reflection high-energy electron diffraction intensity monitored homoepitaxial growth of SrTiO_3 buffer layer by pulsed laser deposition“, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**, 637 (1993).
- [88] M. Iwabuchi, K. Kinoshita, H. Ishibashi, T. Kobayashi, „Reduction of pinhole leakage current of SrTiO_3 films by ArF excimer laser deposition with shadow mask („Eclipse method““, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 610 (1994).
- [89] K.-O. Grosse-Holz, „Oxidische Halbleiter für einen transparenten, ferroelektrischen Dünnschicht-Feldeffekttransistor“, Dissertation, RWTH Aachen, *Wissenschaftsverlag Mainz*, ISBN 3-89653-139-5, Aachen (1997).
- [90] M. Mertin, „Modellierung des PLD-Prozesses zur Abscheidung elektrokeramischer Dünnschichten“, Dissertation, RWTH Aachen, *Shaker Verlag*, „Berichte aus der Lasertechnik“, ISBN 3-8265-2064-5, Aachen, (1996).
-

- [91] O. Auciello, A. I. Kingon, A. R. Krauss, D. J. Lichtenwalner, „Multicomponent and multilayered thin films for advanced microtechnologies: techniques, fundamentals and devices“, Hrsg. O. Auciello, J. Engemann, *Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht (1993).
 - [92] G. A. C. M. Spierings, P. K. Larsen, „Ferroelectric Memories: Principles, Technology and Properties“, *Elektrokeramische Materialien*, 26. IFF-Ferienkurs, ISBN 3-89336-146-4, C7.1 (1995)
 - [93] S. K. Dey, P. V. Alluri, „PE-MOCVD of Dielectric Thin Films: Challenges and Opportunities“, *Mat. Res. Soc. Bulletin* **6**, 44 (June 1996).
 - [94] M. de Keijser, P. J. Van Veldhoven, G. J. M. Dormans, „Organometallic Chemical Vapor Deposition of Lead Zirconate-Titanate Thin Films“, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **310**, 223 (1993).
 - [95] V. P. Dravid, H. Zhang, L. A. Wills, B. W. Wessels, „On the microstructure, chemistry, and dielectric function of BaTiO_3 MOCVD thin films“, *J. Mat. Res.* **9**, 426 (1994).
 - [96] P. C. Van Buskirk, R. Gardiner, P. S. Kirlin, S. Kurpanidhi, „Plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition of BaTiO_3 films“, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**, 1578 (1992).
 - [97] C. M. Foster, G.-R. Bai, R. Csencsits, J. Vetrone, R. Jammy, L. A. Wills, E. Carr, J. Amano, „Single-crystal $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films prepared by metal-organic chemical vapor deposition: Systematic compositional variation of electronic and optical properties“, *J. Appl. Phys.* **81**, 2349 (1997).
 - [98] 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**, 487 (1993).
 - [99] H. Yamaguchi, P.-Y. Lesaicherre, T. Sakuma, Y. Miyasaka, A. Ishitani, M. Yoshida, „Structural and Electrical Characterization of SrTiO_3 Thin Films Prepared by Metal Organic Chemical Vapor Deposition“, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 4069 (1993).
 - [100] P.-Y. Lesaicherre, H. Yamaguchi, Y. Miyasaka, H. Watanabe, H. Ono, M. Yashida, „ SrTiO_3 Thin Films by MOCVD for 1 Gbit DRAM Application“, *Integrated Ferroelectrics* **8**, 201 (1995).
 - [101] Y. Kato, H. Yabuta, S. Sone, H. Yamaguchi, T. Iizuka, S. Yamamichi, P.-Y. Lesaicherre, S. Nishimoto, M. Yoshida, „Low Temperature Fabrication of $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ Thin Films by ECR Plasma CVD“, *Mat. Res. Soc. Proc.* **433**, 3 (1996).
 - [102] T. Kawahara, M. Yamamuka, A. Yuuki, N. Mikani, K. Ono, „Surface Morphologies and Electrical Properties of $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ Films Prepared by Two-Step Deposition of Liquid Source Chemical Vapor Deposition“, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 5077 (1994).
 - [103] P. C. Van Buskirk, J. F. Roeder, S. Bilodeau, „Manufacturing of Perovskite Thin Films using Liquid Delivery MOCVD“, *Integrated Ferroelectrics* **10**, 9 (1995).
-

- [104] S. M. Sze, „VLSI Technology“, *McGraw-Hill International Editions*, (1988).
 - [105] P. Schäfer, „Entwicklung und Aufbau einer neuartigen MOCVD-Anlage zum Wachstum ferroelektrischer Dünnschichten“, Dissertation, RWTH Aachen, noch im Druck, (2001).
 - [106] *Final Technical Report: „Ultra-Dense Capacitor Materials Processing Partnership“*, Contract No. MDA972-93-C-003, (June 1997).
 - [107] S. B. Blum, S. R. Gurkovich, „Sol-gel derives PbTiO_3 “, *J. Mat. Sci.* **20**, 4479 (1985).
 - [108] K. D. Budd, S. K. Dey, D. A. Payne, „Sol-gel processing of PbTiO_3 , PbZrO_3 and PZT thin films“, *Brit. Ceram. Soc. Proc.* **36**, 107 (1985).
 - [109] B. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, „Metal Alkoxides“, *Academic Press*, London (1978).
 - [110] R. C. Mehrotra, R. Bohra, „Metal Carboxylates“, *Academic Press*, London (1983).
 - [111] R. C. Mehrotra, R. Bohra, D. P. Gaur, „Metal β -Diketonates and Allied Derivatives“, *Academic Press*, London (1978).
 - [112] L. G. Hubert-Pfalzgraf, „Metal Alkoxides and β -Diketonates as Precursors for Oxide and Non-oxide Thin Films“, *Appl. Organomet. Chem.* **6**, 627 (1992).
 - [113] K. Wetzig, D. Schulze, „In Situ Scanning Electron Microscopy in Materials Research“, 1. Auflage, *Akademie Verlag*, Berlin (1995).
 - [114] F. Fitsilis, S. Regnery, persönliche Mitteilung, Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich GmbH, (2001).
 - [115] PCPDFwin 1.3, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, (1997).
 - [116] H. Ibach, H. Lüth, „Festkörperphysik - Einführung in die Grundlagen“, *Springer-Verlag*, 4. Auflage, ISBN 3-540-58575-3, Berlin (1995).
 - [117] P. Ebert, K. Szot, „Scanning Probe Microscopy“, *Neue Materialien für die Informationstechnik*, 32. IFF-Ferienkurs, ISBN 3-89336-279-7, B5.1 (2001).
 - [118] E. von Schweidler, „Studien über die Anomalien im Verhalten der Dielektrika“, *Ann. Phys.* **24**, 711 (1907).
 - [119] R. Waser, „Polarization, Conduction, and Breakdown in Non-Ferroelectric Perovskite Thin Films“, Hrsg. O. Auciello, R. Waser, *NATO ASI-Series E: Applied Sciences* **284**, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 223 (1995).
 - [120] X. Chen, A. I. Kingon, L. Mantese, O. Auciello, K. Y. Hsieh, „Characterization of conduction in PZT thin films for ferroelectric memory applications“, *Integr. Ferroelectrics* **3**, 259 (1993).
 - [121] M. Schumacher, „Relaxationsphänomene in keramischen Dünnschichten für zukünftige hochintegrierte Halbleiterspeicher“, Dissertation, RWTH-Aachen, *VDI-Verlag*, Reihe 5, Nr. 535 (1998).
-

- [122] A. K. Jonscher, „Dielectric Relaxation in Solids”, *Chelsea Dielectrics Press*, London (1983).
 - [123] G. W. Dietz, R. Waser, „How to analyse relaxation and leakage currents of dielectric thin films: simulation of voltage-step and voltage-ramp techniques“, *Integrated Ferroelectrics* **9**, 317 (1995).
 - [124] D. J. Wouters, G. Willems, G. Groeseneken, H. E. Maes, K. Brooks, „Elements of the leakage current of high- ϵ ferroelectric PZT films“, *Integr. Ferroelectrics* **7**, 173 (1995).
 - [125] P. Li, T.-M. Lu, „Conduction mechanisms in BaTiO₃ thin films“, *Phys. Rev. B* **78**, 14261 (1991).
 - [126] H. N. Al-Shareef, A. I. Kingon, X. Chen, K. R. Bellur, O. Auciello, „Contribution of electrodes and microstructures to the electrical properties of Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ thin film capacitors“, *J. Mater. Res.* **9**, 1 (1994).
 - [127] C. Sudhama, A. C. Campbell, P. D. Maniar, R. E. Jones, R. Moazzami, C. J. Mogab, J. C. Lee, „A model for electrical conduction in metal-ferroelectric-metal thin film capacitors“, *J. Appl. Phys.* **75**, 1014 (1994).
 - [128] J. F. Scott, M. Azuma, C. A. Paz de Araujo, L. D. McMillan, M. C. Scott, T. Roberts, „Dielectric Breakdown in high- ϵ films for ULSI DRAMs: II. Barium-strontium titanate ceramics“, *Integr. Ferroelectrics* **4**, 61 (1994).
 - [129] Y. Fukuda, K. Aoki, K. Numata, A. Nishimura, „Current-voltage characteristics of electron-cyclotron-resonance sputter-deposited SrTiO₃ thin films“, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 5255 (1994).
 - [130] G. W. Dietz, W. Antpöhler, M. Klee, R. Waser, „Electrode influence on the charge transport through SrTiO₃ thin films“, *J. Appl. Phys.* **78**, 6113 (1995).
 - [131] J. F. Scott, C. A. Paz de Araujo, B. M. Melnick, L. D. McMillan, R. Zuleeg, „Quantitative measurement of space-charge effects in lead zirconate-titanate memories“, *J. Appl. Phys.* **70**, 382 (1991).
 - [132] P. C. Joshi, S. B. Krupanidhi, „Structural and electrical characteristics of SrTiO₃ thin films for dynamic random access memory applications“, *J. Appl. Phys.* **73**, 7627 (1993).
 - [133] J. D. Baniecki, R. B. Laibowitz, T. M. Shaw, C. Parks, J. Lian, H. Xu, Q. Y. Ma, „Hydrogen induced tunnel emission in Pt/(Ba_xSr_{1-x})Ti_{1+y}O_{3+z}/Pt thin film capacitors“, *J. Appl. Phys.* **89**, 2873 (2001).
 - [134] K. Lehovec, G. A. Shirn, „Conductivity injection and extraction in polycrystalline barium titanate“, *J. Appl. Phys.* **33**, 2036 (1962).
 - [135] K. Numata, Y. Fukuda, K. Aoki, A. Nishimura, „Analysis of the resistance degradation of SrTiO₃ and Ba_xSr_(1-x)TiO₃ thin films“, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 5245 (1995).
-

- [136] C. Basceri, S. K. Streiffer, A. I. Kingon, S. Bilodeau, R. Carl, P. C. van Buskirk, S. R. Summerfelt, P. McIntyre, „Resistance Degradation of CVD (Ba,Sr)TiO₃ Thin Films for DRAMs and Integrated Decoupling Capacitors“, *Proc. of the 1996 IEEE Int. Symp. on Application of Ferroelectrics*, East Brunswick, NJ, USA, Memory I, 1, 51 (1997).
 - [137] R. Waser, T. Baiatu, K.-H. Härdtl. „DC electrical degradation of perovskite-type titanates: I, ceramics“, *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 1645 (1990).
 - [138] R. Waser, T. Baiatu, K.-H. Härdtl. „DC electrical degradation of perovskite-type titanates: II, single crystals“, *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 1654 (1990).
 - [139] T. Baiatu, R. Waser, K.-H. Härdtl. „DC electrical degradation of perovskite-type titanates: III, a model of the mechanism“, *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 1663 (1990).
 - [140] S. Zafar, B. Hradsky, D. Gentile, P. Chu, E. Jones, S. Gillespie, „Resistance degradation in barium strontium titanate thin films“, *J. Appl. Phys.* **86**, 3890 (1999).
 - [141] Sze, „Physics of Semiconductor Devices“, 2. Auflage, *John Wiley & Sons*, New York (1981).
 - [142] J. J. O'Dwyer, „The theory of electrical conduction and breakdown in solid dielectrics“, *Clarendon Press*, Oxford (1973).
 - [143] C. Weißmantel, C. Hamann, „Grundlagen der Festkörperphysik“, *Springer Verlag*, Berlin (1980).
 - [144] R. Waser, D. M. Smyth, „Defect Chemistry, Conduction, and Breakdown Mechanism of Perovskite-Structure Titanates“, Hrsg. J.F. Scott, *Ferroelectric Thin Films: Synthesis and Basic Properties*, Gordon and Breach.
 - [145] I. Denk, W. Münch, J. Maier, „Partial Conductivities in SrTiO₃: Bulk Polarization Experiments, Oxygen Concentration Cell Measurements, and Defect-Chemical Modeling“, *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, 3265 (1995).
 - [146] R. Waser, „Bulk Conductivity and Defect Chemistry of Acceptor-Doped Strontium Titanate in the Quenched State“, *Journal of American Ceramic Society* **78**, 1934 (1991).
 - [147] S. K. Mohapatra, S. Wagner, „Electrochromism in Nickel-Doped Strontium Titanate“, *Journal of Applied Physics* **50**, 5001 (1979),
 - [148] W. L. Warren, K. Vanheusden, D. Dimos, G. E. Pike, B. A. Tuttle, „Oxygen Vacancy Motion in Perovskite Oxides“, *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 536 (1996).
 - [149] U. Kiessling, J. Claus, G. Borchardt, S. Weber, S. Scherrer, „Oxygen Tracer Diffusion in Lanthanum-Doped Single-Crystal Strontium Titanate“, *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 2188 (1994).
 - [150] H. Hänsel, W. Neumann, „Physik - Moleküle und Festkörper“, *Spektrum Akademischer Verlag*, (1996).
-

- [151] S. M. Sze, „Current transport and maximum dielectric strength of silicon nitride films“, *J. Appl. Phys.* **38**, 2951 (1967).
 - [152] T. E. Hartman, J. C. Blair, R. Bauer, „Electrical conduction through SiO films“, *J. Appl. Phys.* **37**, 2468 (1966).
 - [153] M. A. Lampert, „Simplified theory of space-charge-limited currents in an insulator with traps“, *Phys. Rev.* **103**, 1648 (1956).
 - [154] R. H. Good, E. W. Müller, “Field Emission”, *Handbuch der Physik*, (Hrsg) S. Flügge, **XXI**, Springer Verlag, (1956).
 - [155] K. Heime, „Elektronische Bauelemente“, Vorlesungsskript, Institut für Halbleitertechnik der RWTH Aachen.
 - [156] M. A. Lampert, „Current Injection in Solids“, Academic Press, London, (1970).
 - [157] “HP 4284A Precision LCR Meter – Operation Manual”, Hewlett Packard, 1996
 - [158] D. Richter, „Ferroelectrics“, *Neue Materialien für die Informationstechnik*, 32. IFF-Ferienkurs, ISBN 3-89336-279-7, A2.1 (2001).
 - [159] G. Steinlesberger, “Untersuchung der elektrischen Eigenschaften von Dünnschicht Barium-Strontiumtitanat“, Diplomarbeit am Institut für allgemeine Physik, TU Wien, (2000).
 - [160] C. Zhou, D. M. Newns, “Intrinsic Dead Layer Effect and the Performance of Ferroelectric Thin Film Capacitors”, *J. Appl. Phys.* **82**, 3081 (1997).
 - [161] C. T. Black, J. J. Welser, “Electric Field Penetration into Metals: Consequences for High-Dielectric-Constant Capacitors”, *IEEE Trans. Electron Dev.* **46**, 776 (1999).
 - [162] J. D. Baniecki, R. B. Laibowitz, T. M. Shaw, P. R. Duncombe, D. A. Neumayer, D. E. Kotecki, H. Shen, Q. Y. Ma, “Dielectric relaxation of Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ thin films from 1 mHz to 20 GHz”, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 498 (1998).
 - [163] N. Giannas, “Herstellung strukturierter SrTiO₃-Dünnschichten und deren Charakterisierung im Mikrowellen-Frequenzbereich“, Diplomarbeit am IWE, RWTH Aachen, D471, (2000).
 - [164] “Model 6517A Elektrometer – User’s Manual“, Keithley Instruments, (1996).
 - [165] Keithley Technical Information, (1997).
 - [166] J. C. Shin, J. Park, C. S. Hwang, H. J. Kim, „Dielectric and electrical properties of sputter grown (Ba,Sr)TiO₃ thin films“, *J. Appl. Phys.* **86**, 506 (1999).
 - [167] E. L. Murphy, R. H. Good, „Thermionic emission, field emission, and the transition region“, *Phys. Rev.* **102**, 1464 (1956).
 - [168] G. W. Dietz, M. Schumacher, R. Waser, S. K. Streiffer, C. Basceri, A. I. Kingon, „Leakage currents in Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ thin films for ultrahigh-density dynamic random access memories“, *J. Appl. Phys.* **82**, 2359 (1997).
-

- [169] S. Zafar, R. E. Jones, B. Jiang, B. White, V. Kaushik, S. Gillespie, "The electronic conduction mechanism in barium strontium titanate thin films", *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3533 (1998).
 - [170] J. D. Baniecki, R. B. Laibowitz, T. M. Shaw, K. L. Saenger, P. R. Duncombe, C. Cabral, D. E. Kotecki, H. Shen, J. Lian, Q. Y. Ma, "Effects of Annealing Conditions on Charge Loss Mechanisms in MOCVD $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ Thin Film Capacitors", *J. European Cer. Soc.* **19**, 1457 (1999).
 - [171] J. F. Scott, K. Watanabe, A. J. Hartmann, R. N. Lamb, "Device models for PZT/Pt, BST/Pt, SBT/Pt, and SBT/Bi ferroelectric memories", *Ferroelectrics* **225**, 83 (1999).
 - [172] P. Meuffels, persönliche Mitteilung, Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich GmbH, (2001).
 - [173] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, "Electrochemistry - Principles, Methods and Applications", Oxford University Press (1993).
 - [174] C. R. Crowell, M. Beguwala, "Recombination velocity effects on current diffusion and image in Schottky Barriers", *Solid-State Electronics* **14**, 1149 (1971).
 - [175] F. Stöckmann, "Über Strom-Spannungs-Kennlinien Ohmscher Kontakte bei Halbleitern und Isolatoren", in Halbleiter-Probleme VI, (Hrsg) F. Sauter, Verlag F. Vieweg + Sohn Braunschweig, 279(1961).
 - [176] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, "Taschenbuch der Mathematik", Teubner Verlagsgesellschaft, 25. Auflage, (1991)
 - [177] P. L. DeVries, "Computerphysik – Grundlagen, Methoden, Übungen", Spektrum Akademischer Verlag, (1994).
 - [178] S. Zafar, R. E. Jones, B. Jiang, B. White, V. Kaushik, S. Gillespie, "The electronic conduction mechanism in barium strontium titanate thin films", *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3533 (1998).
-

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Jül-4006
Oktober 2002
ISSN 0944-2952