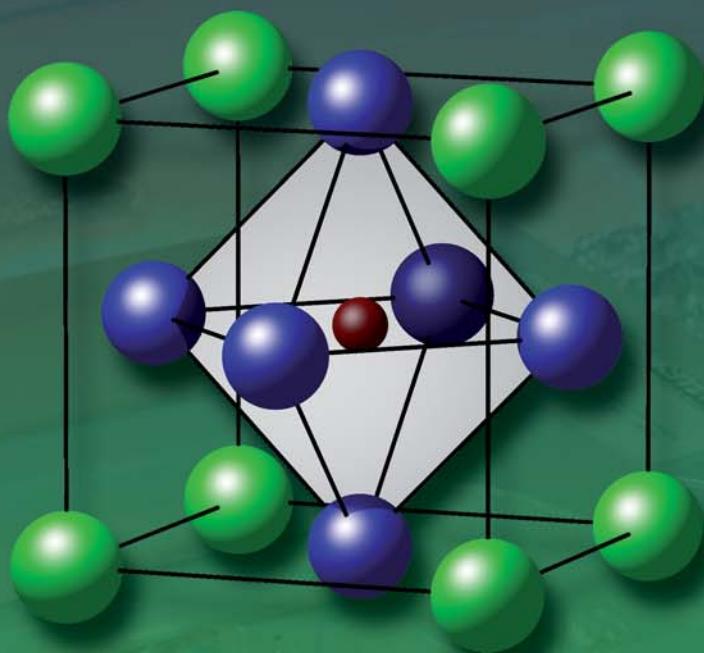


Metallorganische Chemische Gasphasenabscheidung (MOCVD) ferroelektrischer Dünnschichten: Herstellung und Charakterisierung

Jochen Puchalla



Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Festkörperforschung (IFF)
Elektronische Materialien (IFF-6)

Metallorganische Chemische Gasphasenabscheidung (MOCVD) ferroelektrischer Dünnschichten: Herstellung und Charakterisierung

Jochen Puchalla

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Informationstechnik / Information Technology Band / Volume 17

ISSN 1433-5514

ISBN 978-3-89336-492-3

Bibliografische Information Der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen
Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten sind im Internet
über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber Forschungszentrum Jülich GmbH
und Vertrieb: Zentralbibliothek, Verlag
D-52425 Jülich
Telefon: 02461 61-5368 · Telefax: 02461 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2007

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Informationstechnik / Information Technology Band / Volume 17

D 82 (Diss., Aachen, RWTH, 2007)

ISSN 1433-5514
ISBN 978-3-89336-492-3

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL) unter
<http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Abstract

The extended use of digital communication requires ever more powerful and faster memory with concurrently minimized energy consumption. Novel non-volatile memory using ferroelectric crystalline thin films (FeRAM) are a possible replacement for Flash- and DRAM-memory with equivalent or superior performance. Ferroelectric films consisting of lead zirconate titanate (PZT) are a promising candidate for the application in these memory devices. One problem for the application of PZT in memory devices is its high switching voltage which cannot be further reduced at film thicknesses below 100 nm. One aim of this work has been to study the effect of a material modification on the electronic properties of PZT based films with thicknesses in the area of 100 nm.

For the first time a systematic examination on polycrystalline and epitaxial thin films of ferroelectric barium substituted lead zirconate titanate $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ (PBZT) has been undertaken. These PBZT films have been synthesized by metal organic chemical vapour deposition (MOCVD). A process has been developed to deposit single-phase PZT based perovskite films with varying barium content, both in polycrystalline form on iridium covered silicon substrates and hetero-epitaxially on strontium ruthenate covered strontium titanate single crystals. By modification of the processing of polycrystalline PBZT films, a significant improvement of interface quality in comparison to pure PZT films has been shown successfully.

The shifting of the morphotropic phase boundary to lower zirconium content, which has been observed by the insertion of barium into PZT ceramics, could also be verified in thin films by X-ray diffraction. The tetragonality in PBZT films decreases linearly with barium content. In epitaxial films it could be shown by the method of reciprocal space mapping that the tilting angle of a-domains in c-axis oriented films is also being decreased by increasing barium content. This tilting effect is partially compensated by substrate induced compressive stress, which is comparable in all films. The substitution of PZT with barium allows for the first time to study the influence of the tetragonality on the structural and electrical properties of the films. Only by variation of the zirconium content in pure PZT this influence is limited by the phase transition from the tetragonal to the rhombohedral structure.

In epitaxial 110 nm thick films with tetragonal structure and (001) orientation the switching voltage has been successfully reduced from 1.5 V for pure PZT(29/71) to 0.9 V by the substitution of 11 at% barium in PZT. At the same time the remanent polarisation is being decreased by less than a factor of two from $52 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ to $29 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Kurzfassung

Die zunehmende Verbreitung digitaler Kommunikationssysteme erfordert immer leistungsfähigere und schnellere Speicher mit gleichzeitig minimalem Energieverbrauch. Neuartige nichtflüchtige Speicher aus ferroelektrischen kristallinen Dünnschichten (FeRAM) sind ein möglicher Ersatz für Flash- und DRAM-Speicher mit gleichwertigen und sogar überlegenen Eigenschaften. Ferroelektrische Schichten des Materials Bleizirkonat-titanat (PZT) sind vielversprechend für den Einsatz in diesen Speicherbausteinen. Ein Problem ist die hohe Schaltspannung, die bei Verringerung der Schichtdicke unter 100 nm nicht weiter reduziert werden kann. Ein Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluß von Materialmodifikationen auf die elektrischen Eigenschaften von PZT-basierten Schichten mit Dicken im Bereich um 100 nm zu studieren.

In der vorliegenden Arbeit wurde erstmals eine systematische Untersuchung an polykristallinen und epitaktischen dünnen Schichten aus ferroelektrischem Barium-substituiertem Bleizirkonat-titanat $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ (PBZT) durchgeführt, die per Metallorganischer Chemischer Gasphasenabscheidung (MOCVD) hergestellt wurden. Es wurde ein Prozess entwickelt mit dem einphasige PZT-basierte Perowskitschichten mit variablem Barium-Gehalt abgeschieden werden konnten, einerseits in polykristalliner Form auf Iridium-beschichteten Siliziumsubstraten und andererseits heteroepitaktisch auf mit Strontiumruthenat beschichteten Strontiumtitanat-Einkristallen. Durch Änderung der Prozessführung ist es gelungen, für die polykristallinen PBZT Schichten im Gegensatz zu den reinen PZT-Schichten eine signifikante Verbesserung der Grenzschichtqualität hervorzurufen.

Die an Keramiken bei Einbringen von Barium in PZT beobachtete Verschiebung des morphotropen Phasenübergangs hin zu niedrigerem Zirkongehalt wurde auch in den Schichtsystemen durch Röntgenbeugungsmessungen nachgewiesen. Die Tetragonalität in den PBZT-Schichten nimmt linear mit dem Bariumgehalt ab. An epitaktischen Schichten konnte mit der Methode des *Reciprocal Space Mappings* ebenfalls gezeigt werden, dass der Winkel der Verkipfung der a-Domänen in c-Achsen-orientierten Schichten ebenfalls durch den erhöhten Bariumgehalt reduziert wird. Dieser Verkipfungseffekt wird durch die in allen Schichten vergleichbare substratinduzierte Druckspannung teilweise kompensiert. Die Substitution von PZT mit Barium ermöglicht so erstmals, Studien zum Einfluss der Tetragonalität auf die strukturellen und elektrischen Eigenschaften der Schichten durchzuführen, was bei Variation des Zr-Gehalts in reinem PZT durch den Phasenübergang von der tetragonalen zur rhomboedrischen Struktur limitiert ist.

In epitaktischen 110 nm dünnen Schichten mit tetragonaler Struktur und (001)-Orientierung ist es gelungen, die Schaltspannung von 1,5 V für reines PZT(29/71) durch Substitution mit 11 at% Ba auf 0,9 V zu verringern. Die remanente Polarisation wird dabei um weniger als einen Faktor zwei von $52 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ auf $29 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ reduziert.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	13
1.1. Motivation	13
1.2. Stand der Forschung	14
1.3. Ziele der Arbeit	15
1.4. Aufbau der Arbeit	15
2. Grundlagen	17
2.1. Schichtabscheidung	17
2.1.1. MOCVD-Technologie	17
2.1.2. Prekursorzuführung	19
2.1.3. Schichtwachstum	19
2.2. Ferroelektrische Materialien	21
2.2.1. Eigenschaften der ferroelektrischen Materialien	22
2.2.2. Technologische Anforderungen	23
3. Experimentelles	25
3.1. Schichtherstellung	25
3.1.1. Die MOCVD-Anlage '1806'	25
3.1.2. Prekursoren	29
3.1.3. Verwendete Substrate	32
3.1.4. In-situ Prozesskontrolle: Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie (FTIR)	34
3.2. Schichtanalysemethoden	38
4. Prozessentwicklung	45
4.1. Charakterisierung der Prekursoren anhand ihrer binären Oxide	45
4.1.1. Variation der Prozessparameter	45
4.1.2. TiO ₂ -Dünnschichten aus Ti(O ⁱ Pr) ₂ (DPM) ₂ 0,1 mol/l in Butylacetat	47
4.1.3. ZrO ₂ -Dünnschichten aus Zr(DPM) ₄ 0,1 mol/l in Butylacetat	49
4.1.4. ZrO ₂ -Dünnschichten aus Zr(IBM) ₄ 0,1 mol/l in Butylacetat	49
4.1.5. PbO-Dünnschichten aus Pb(TMÖD) ₂ 0,1 mol/l in Butylacetat	52
4.1.6. PbO-Dünnschichten aus Pb(DPM) ₂ 0,1 mol/l in Butylacetat	52

Inhaltsverzeichnis

4.1.7. BaO-Dünnschichten aus $\text{Ba}(\text{DPM})_2$ 0,1 mol/l in Butylacetat	54
4.2. Wechselwirkung der Prekursoren bei Abscheidung mehrkomponentiger Schichten	57
4.2.1. Schlussbetrachtung	64
5. Polykristalline perowskitische Dünnschichten	65
5.1. Einfluss des Bariums auf das Schichtwachstum	66
5.2. Strukturelle Eigenschaften	67
5.3. Dielektrische Eigenschaften	75
5.3.1. Blei-Zirkonat-Titanat (PZT)	75
5.3.2. Blei-Barium-Zirkonat-Titanat (PBZT)	77
5.4. Ferroelektrische Eigenschaften	79
5.4.1. Blei-Zirkonat-Titanat (PZT)	79
5.4.2. Blei-Barium-Zirkonat-Titanat (PBZT)	80
5.5. Leckstrommessungen	81
5.5.1. Blei-Zirkonat-Titanat (PZT)	81
5.5.2. Blei-Barium-Zirkonat-Titanat (PBZT)	83
5.6. Schlussbetrachtung	83
6. Epitaktische perowskitische Dünnschichten	89
6.1. Strukturelle Eigenschaften	92
6.2. Dielektrische Eigenschaften	116
6.2.1. Blei-Zirkonat-Titanat (PZT)	116
6.2.2. Blei-Barium-Zirkonat-Titanat (PBZT)	116
6.3. Leckstrommessungen	118
6.3.1. Blei-Zirkonat-Titanat (PZT)	118
6.3.2. Blei-Barium-Zirkonat-Titanat (PBZT)	121
6.4. Ferroelektrische Eigenschaften	121
6.4.1. Blei-Zirkonat-Titanat (PZT)	123
6.4.2. Blei-Barium-Zirkonat-Titanat (PBZT)	123
6.5. Auswirkung des Bariums in epitaktischen Schichten	128
6.6. Schlussbetrachtung	138
7. Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick	141
Literaturverzeichnis	146
A. FT-IR Spektroskopie	155
A.1. Das Interferometer	155
A.2. Funktionsweise der FT-IR Spektroskopie	156

Inhaltsverzeichnis

B. NMR Spektren	159
C. ICP-OES Daten	161
D. Prozessparameter	163

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung

1.1. Motivation

Die zunehmende Digitalisierung des alltäglichen Lebens fordert immer größere und immer schnellere Speicher, die mit wenig Energie auskommen sollen, um im mobilen Einsatz eine lange Betriebszeit zu erreichen. Im Jahre 2005 machten die Flash-Speicher-Hersteller einen Umsatz von 10,6 Milliarden Dollar, der bis 2010 auf geschätzte 18,7 Milliarden Dollar steigen soll [1].

Neuartige nichtflüchtige Speicher aus ferroelektrischen kristallinen Dünnschichten (FeRAM) sind ein möglicher Ersatz für Flash- und DRAM-Speicher mit gleichwertigen oder überlegenen Eigenschaften (engl.: *performance*). Zukünftiges FeRAM wird etwa 5000 mal schneller beschreibbar sein als Flash-Speicher und bietet 10^{15} Schreibzyklen im Gegensatz zu nur 10^5 Zyklen bei Flash-Speichern. Die Arbeitsspannung, und damit auch der Energieverbrauch, ist wesentlich niedriger als bei Flash-Speicher. Im Vergleich zum DRAM wird FeRAM, abgesehen von der doppelt so großen benötigten Fläche, gleichwertig sein (s. Tabelle 1.1).

Ferroelektrische $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ Dünnschichten werden seit ca. 1990 intensiv für den Einsatz in FeRAMs studiert. Dabei wurden zahlreiche Ausfallmechanismen wie z.B. „Fatigue“ physikalisch verstanden und eliminiert [3, 4]. Die z.Zt. anstehende Herausforderung

	eFeRAM (vorauss.)	eDRAM	eFlash	SRAM
Arbeitsspannung	> 1 V	> 1 V	> 12 V	> 0,5 V
Lesezyklen	> 10^{15}	> 10^{15}	> 10^{15}	> 10^{15}
Schreibzyklen	> 10^{15}	> 10^{15}	< 10^5	> 10^{15}
Lesezugriffszeit	< 20 ns	< 20 ns	20 ns	< 10 ns
Schreibzugriffszeit	< 20 ns	< 20 ns	> 100 μs	< 10 ns
relative Zellgröße	2x	1x	1x	> 4x
nichtflüchtig	ja	nein	ja	nein

Tabelle 1.1.: Übersicht einiger Eigenschaften verschiedener Speichertechniken, der Buchstabe „e“ steht für „enhanced“ (verbessert). Die Daten sind Ref. [2] entnommen.

1. Einleitung

liegt in der Integration der Schichten in vorstrukturierte Siliziumbauteile sowie in einer Reduzierung der Schaltspannung auf unter 1 V. Zahlreiche Studien zielen auf die Reduktion der Schichtdicke, wobei jedoch die Koerzitivfeldstärke bei einigen 10 nm dünnen Schichten mit abnehmender Schichtdicke nicht konstant bleibt, sondern zunimmt. Dies hat zur Folge, dass die Schaltspannung nicht weiter reduziert werden kann. Zudem sinkt die Durchschlagsfestigkeit. In dieser Arbeit wird erstmals der Ansatz verfolgt, durch Mischung zweier bekannter Ferroelektrika die Koerzitivfeldstärke in den entsprechenden Dünnschichten zu reduzieren.

In makroskopischen Kristallen besitzt $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,4}\text{Ti}_{0,6})\text{O}_3$ bei Raumtemperatur eine spontane Polarisation von $52 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$ mit einer Koerzitivfeldstärke von $40 \frac{\text{kV}}{\text{cm}}$. BaTiO_3 hat demgegenüber eine spontane Polarisation von $25 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$ mit einer Koerzitivfeldstärke von $1 \frac{\text{kV}}{\text{cm}}$ [5]. Einer Halbierung der spontanen Polarisation steht damit eine Verringerung der Koerzitivfeldstärke um den Faktor 40 gegenüber. Energetisch bedeutet dies eine Verringerung des Energieverbrauches um den Faktor 80 bei einer Verringerung der Polarisationsladung um nur die Hälfte. Die Idee ist nun, durch Mischung beider ferroelektrischer Systeme die Koerzitivfeldstärke in den $(\text{Pb,Ba})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ -Schichten gegenüber reinen PZT-Schichten zu reduzieren, bei geringer Abnahme der remanenten Polarisation.

Aus der Literatur ist bekannt, dass $(\text{Pb,Ba})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ -Keramiken interessante physikalische Eigenschaften zeigen: Bereits 1959 hat T. Ikeda Studien an $(\text{Pb,Ba})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ -Keramiken durchgeführt und eine Reduzierung der Tetragonalität und eine Verschiebung des morphotropen Phasenübergangs durch Substitution von Pb durch Ba in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ festgestellt [6]. Dieser Aspekt soll für die Dünnschichten ebenfalls untersucht werden.

1.2. Stand der Forschung

$\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ wird von vielen Gruppen in aller Welt untersucht. In der Herstellung per Metallorganischer Chemischer Gasphasenabscheidung (MOCVD) ist neben Gruppen um Foster am Argonne National Lab., TI, Agilent und Philips Laboratories u.a. die Gruppe um H. Funakubo des Tokyo Institute of Technology führend [7, 8, 9, 10]. In einer temperaturabhängigen Untersuchung wird gezeigt, dass sich für polykristalline Schichten die Vorzugsorientierung von (111) bei 580 °C Abscheidetemperatur zu (100)/(001) bei 395 °C ändert. Leckstrom und Oberflächenrauigkeit sinken mit der Temperatur, aber auch die remanente Polarisation [11].

Eine Dickenserie von polykristallinen Schichten der Zusammensetzung PZT(35/65) zeigte eine dickenunabhängige Permittivität von 500, eine dickenunabhängige remanente Polarisation von etwa $35 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, aber eine dickenabhängige Koerzitivfeldstärke von über 100 kV/cm bei einer Dicke von 120 nm gegenüber ca. 50 kV/cm bei einer Dicke von 2 μm [12]. Der letzte Wert ist vergleichbar mit dem Wert von *bulk*-Keramiken (47 kV/cm [13]).

Bei einer Abscheidetemperatur von 620 °C erreichte man bei einer PZT(68/32)-Schicht mit (111)-Orientierung und einer Dicke von 100 nm eine remanente Polarisierung von $37 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, eine Koerzitivfeldstärke von 82 kV/cm, eine Permittivität von 490, einen Leckstrom von $10^{-5} \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ bei 100 kV/cm, und eine mittlere Rauigkeit von 12,5 nm [14].

Bei einer Schichtdicke von nur 35 nm wurde noch Ferroelektrizität in PZT, welches per MOCVD abgeschieden wurde, gemessen [15].

1.3. Ziele der Arbeit

Ein Ziel dieser Arbeit ist nun, zu untersuchen, inwieweit sich die von Keramiken ermittelten Ergebnisse über $(\text{Pb,Ba})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ auf dünne Schichten, die per Metallorganischer Chemischer Gasphasenabscheidung (MOCVD) hergestellt werden, übertragen lassen. Dazu müssen geeignete Prekursoren ausgesucht und sowohl in ihrer Ausgangsform als auch als abgeschiedenes Oxid charakterisiert werden, um einen stabilen Prozess zur Herstellung von qualitativ hochwertigen PBZT-Schichten mit der existierenden *pulsed liquid delivery* MOCVD-Anlage zu entwickeln.

Die mit diesem Prozess hergestellten polykristallinen und hetero-epitaktischen Schichten sind anschließend systematisch im Hinblick auf fundamentale physikalische Eigenschaften zu untersuchen. Ein Fokus liegt dabei auf der Höhe der Koerzitivfeldstärke, denn in Speicherbausteinen bedeutet eine Verringerung der Koerzitivfeldstärke eine Reduzierung der Vorschaltspannung und damit des Energieverbrauchs.

Aber auch die dielektrischen und morphologischen Eigenschaften, die Verschiebung des morphotropen Phasenübergangs, das Verhalten der Tetragonalität in PBZT und andere strukturelle Auswirkungen der Bariumsubstitution wie z.B. Domänenbildung und Domänenorientierung sowie Korrelation von Schicht und Substrat sind von fundamentalem Interesse und werden detailliert sowohl in polykristallinen als auch in epitaktischen Schichten untersucht.

1.4. Aufbau der Arbeit

Zur besseren Übersicht ist die Arbeit in folgende Abschnitte gegliedert: Im 2. Kapitel werden die Mechanismen des Schichtwachstums und die eingesetzte MOCVD-Technologie erläutert. Diese ermöglicht es, Schichten gleichmäßig auf großen Flächen abzuscheiden. Es wird auch erklärt, welche Eigenschaften ferroelektrische Schichten aufweisen und welche Anforderungen auf industrieller Seite bestehen, um diese in Speicherbausteinen kommerziell nutzen zu können.

Die experimentelle Seite der Schichtherstellung wird im 3. Kapitel dargelegt. Angefangen von der Beschreibung der benutzten MOCVD-Anlage und ihrer Besonderheiten, über

1. Einleitung

die verwendeten Prekursoren und Substrate bis hin zur in-situ Prozesskontrolle per fouriertransformierter Infrarotspektroskopie (FTIR-Spektroskopie). Das Kapitel schließt mit den Beschreibungen der Schichtanalysemethoden.

Im darauffolgenden 4. Kapitel werden die Grundlagen für die Herstellung mehrkomponentiger Schichtsysteme per MOCVD gelegt durch Präsentation der Ergebnisse der Herstellung binärer Oxide der benutzten Prekursoren und ihrer Wechselwirkungen untereinander.

Die Ergebnisse erfolgreicher Abscheidung von polykristallinen ferroelektrischen dünnen Schichten auf Iridiumsubstraten werden im 5. Kapitel vorgestellt. Dies umfasst die Einflüsse von Barium in PZT auf das Schichtwachstum, die strukturellen, di- und ferroelektrischen Eigenschaften sowie auf das Leckstromverhalten.

Im 6. Kapitel werden schließlich die Einflüsse von Barium in PZT auf die strukturellen, di- und ferroelektrischen Eigenschaften sowie auf das Leckstromverhalten in epitaktischen Schichten auf Strontiumruthenat erläutert. Einen Schwerpunkt bildete dabei die Röntgenanalyse der heteroepitaktischen Systeme. Mit Hilfe der Methode des „Reciprocal Space Mappings (RSM)“ kann der Einfluss der Barium-Substitution auf strukturelle Verkipnungen und Verzerrungen der Domänen in den Dünnschichten deutlich dargestellt werden.

Abgerundet wird diese Arbeit im 7. Kapitel mit einer Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse und es wird ein Ausblick gegeben auf zukünftige mögliche Forschungsvorhaben, die sich an diese Arbeit anschließen.

Das Literaturverzeichnis und Anhänge mit zusätzlichen Informationen beschließen die vorliegende Arbeit.

2. Grundlagen

In diesem Kapitel werden kurz die Grundlagen des MOCVD-Prozesses für ferroelektrische Schichten erläutert. Folgende Fragen gilt es zu klären: Was ist MOCVD? Unter welchen Bedingungen stellt sich Schichtwachstum ein? Was sind ferroelektrische Materialien und unter welchen Voraussetzungen können sie industriell für Speicheranwendungen genutzt werden?

2.1. Schichtabscheidung

2.1.1. MOCVD-Technologie

MOCVD bedeutet metal-organic chemical vapor deposition (dt.: Metallorganische Chemische Gasphasenabscheidung). Metallorganisch ist dabei der Prekursor (s. Abschnitt 3.1.2), chemisch die Reaktion und vor der Reaktion befindet sich der Prekursor im gasförmigen Aggregatzustand. Im Unterschied dazu werden z.B. beim Sputtern die Schichtbestandteile durch Beschuss mit Ar-Ionen mechanisch vom Target zum Substrat überführt und der Abscheidungsprozess ist physikalisch durch Adhäsions- oder Kohäsionskräfte (PVD: *physical vapor deposition*).

Den MOCVD-Prozess kann man in folgende Teilprozesse gliedern, wie es in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt ist:

- Verdampfung: Überführung des Prekursors in die Gasphase.
- Massentransport: Der gasförmige Prekursor wird zum Reaktor transportiert.
- Gasphasenreaktion (unerwünschter Teil des Prozesses): Der Prekursor kann sich chemisch zersetzen oder mit dem Lösungsmittel oder anderen Prekursoren reagieren.
- Diffusion: Durch einen Temperatur- oder Konzentrationsgradienten bewegt sich der Prekursor vertikal in Richtung Substratoberfläche.
- Adsorption: Über Physisorption (ohne Ladungstransfer, schwache Bindungskräfte) oder über Chemisorption (mit Ladungstransfer, starke Bindungskräfte) lagert sich der Prekursor auf dem Substrat oder der wachsenden Schicht an.

2. Grundlagen

- **Dekomposition:** Thermisch getrieben zersetzt sich der Metallkomplex des Prekursors auf der heißen Oberfläche.
- **Oberflächendiffusion:** abgeschiedene Atome besitzen eine gewisse Beweglichkeit auf der Oberfläche und können zusammen Keime bilden oder sich an vorhandene Keime anlagern.
- **Einbau:** Die Atome diffundieren zu den Gitterplätzen, die energetisch vorteilhaft sind. Dadurch entsteht eine Kristallstruktur.
- **Desorption:** Überschüssige Reaktionsprodukte sowie bei hohen Temperaturen flüchtige Atome wie z.B. Blei entfernen sich wieder von der Oberfläche und werden vom umgebenden Gasfluss mitgenommen.
- **Massenabtransport:** Alle Atome und Moleküle, die sich nicht abgelagert haben, werden als Abgas abgepumpt.

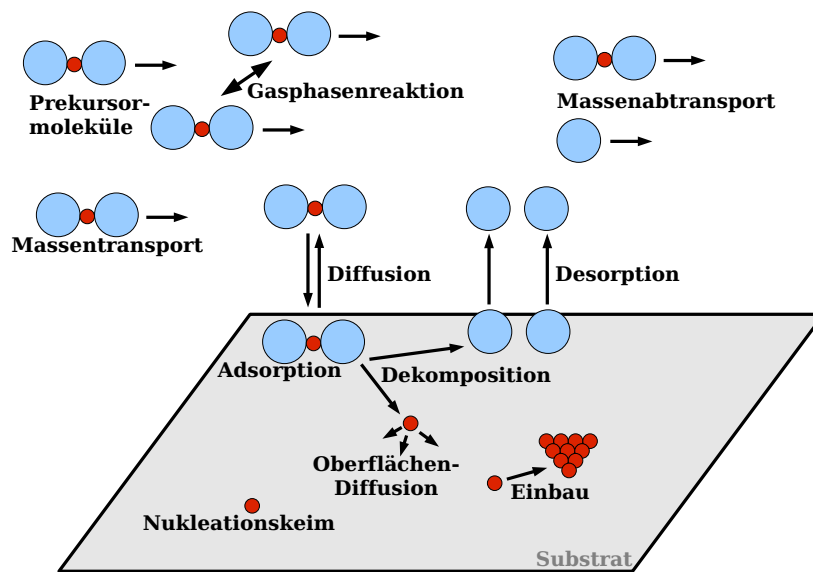


Abbildung 2.1.: Schematische Zeichnung des MOCVD-Prozesses mit den Teilprozessen Massentransport, Gasphasenreaktion, Diffusion, Adsorption, Dekomposition, Oberflächendiffusion, Einbau, Desorption und Massenabtransport.

2.1.2. Prekursorzuführung

Für die Prekursorzuführung gibt es drei etablierte Methoden:

- Sublimation
- Bubbler-System
- LDS (*liquid-delivery system*, flüssiges Zufuhrsystem)

Bei der **Sublimation** wird Prekursor, der in fester Form vorliegt, durch Erhitzen in die Gasphase gebracht. Auf diese Weise wird der Einsatz von Lösungsmittel vermieden, die Dosierung verschiedener Prekursoren eines mehrkomponentigen Systems ist jedoch sehr schwierig. Zudem nimmt die Qualität des Prekursors durch das Erhitzen mit der Zeit ab. Der Prekursorfluss ist kontinuierlich und bei mehrkomponentigen Systemen können Gasphasenreaktionen zwischen den verschiedenen Prekursoren auftreten.

Oft wird folgende Methode der Prekursorzuführung benutzt: Der in Lösungsmittel gelöste Prekursor wird erhitzt und dann durch Einleitung von Argongas von den dann aufsteigenden Gasbläschen in Richtung Reaktor mitgenommen. Dies nennt man in Anlehnung an die Argon-Gasbläschen (engl.: *Ar bubbles*) **Bubbler**-Typ-System genannt. Dieses System hat ebenfalls den Nachteil, dass der Prekursor durch die Erhitzung degradiert, zudem haben manche Prekursoren, mit Ba-Komponenten z.B., einen geringen Dampfdruck und der Prekursorzufluss ist zu gering. Auch hier ist der Prekursorfluss kontinuierlich und es können bei mehrkomponentigen Systemen Gasphasenreaktionen zwischen den verschiedenen Prekursoren auftreten. Es gibt auch eine Modifikation des Bubbler-Systems, in welchem der Prekursorfluss nach jeweils 10 s für 5 s unterbrochen wird, während Sauerstoff kontinuierlich in den Reaktor geleitet wird. Dies wird „pulsed MOCVD“ genannt. Dies soll Stöchiometrie, Schichtorientierung, Oberflächenrauigkeit und Leckstromverhalten verbessern und die Abscheidetemperatur verringern [14, 16].

Die in dieser Arbeit benutzte MOCVD-Anlage umgeht die Nachteile, die durch Prekursorerhitzung und Gasphasenreaktion entstehen, mittels einer flüssigen Zufuhr (**LDS**, engl.: *liquid delivery system*) von raumtemperiertem Prekursor und einer gepulsten, kontaktfreien Verdampfung und einer gepulsten Abscheidung. Dadurch vermeidet man die Degradation des Prekursors bei hohen Temperaturen, die Gasphasenreaktionen der Prekursoren untereinander und man erhält eine geregelte Zufuhr auch von Prekursoren mit niedrigem Dampfdruck. Die hier verwendete kontaktfreie Verdampfung ist eine Entwicklung der Firma Jipelec und wird auch von der Firma AIXTRON vertrieben. Daneben gibt es auch Kontaktverdampfer wie sie z.B. die Firma ATMI vertreibt.

2.1.3. Schichtwachstum

Das Wachstum in einem MOCVD-Prozess teilt man in zwei Extremfälle auf:

2. Grundlagen

- **Kinetisch kontrolliertes Wachstum:** Dieses erhält man bei niedriger Substrattemperatur, geringem Druck und hoher Gasgeschwindigkeit. Über dem Substrat bildet sich eine dünne Geschwindigkeitsgrenzschicht, in der die Strömungsgeschwindigkeit kleiner als die freie Strömungsgeschwindigkeit ist. Durch diese dünne Grenzschicht können die Moleküle schnell diffundieren. Durch eine höhere Temperatur erzielt man beim kinetisch kontrollierten Wachstum ein exponentiell stärkeres Wachstum, da die Diffusion durch die Grenzschicht ein thermisch aktivierter Prozess ist.
- **Transportkontrolliertes Wachstum:** Dieses wird idealerweise unter hoher Temperatur, hohem Druck und geringer Gasgeschwindigkeit beobachtet. Es bildet sich eine dicke Grenzschicht über dem Substrat, durch die die Moleküle nur langsam diffundieren. Durch eine Verringerung des Druckes erreicht man eine höhere Gasgeschwindigkeit und dadurch eine dünnere Grenzschicht mit schnellerer Diffusion der Prekursormoleküle und stärkerem Wachstum. Die Wachstumsrate ist beim transportkontrollierten Wachstum nur schwach temperaturabhängig.

Nach einem einfachen Grenzschichtmodell von Schlichting [17] bildet sich bei einer laminaren Strömung ein Geschwindigkeitsgradient der Prekursorgase über der Substratoberfläche in der Form, dass für die Dicke der Geschwindigkeitsgrenzschicht $\delta_v(x)$ gilt:

$$\delta_v(x) \propto \sqrt{\frac{x}{\text{Re}}}. \quad (2.1)$$

Hierbei sind Re die Reynoldszahl (ein Maß für das Strömungsverhalten einer Flüssigkeit oder eines Gases) und x die Position entlang der Substratoberfläche.

Sind die Gasphase über dem Substrat und die wachsende Schicht im thermodynamischen Gleichgewicht, geht die Wachstumsrate gegen Null. Im Gleichgewichtsfall strebt die freie Enthalpie G_p (Gibbssche freie Energie) aller Reaktanden eines isobar-isothermischen Prozesses ein Minimum an. Die Änderung ΔG_p ist maximal negativ.

$$\Delta G_p = \Delta G_{f,\text{Produkte}} - \Delta G_{f,\text{Edukte}} \quad (2.2)$$

Damit ist das Bestreben, den thermodynamischen Gleichgewichtszustand zu erreichen, die Ursache für das Schichtwachstum. Durch das Erzwingen eines dynamischen Ungleichgewichts mit einer Übersättigung der Prekursoren in der Gasphase wird das Schichtwachstum veranlasst [18]. Begrenzt wird dabei die Wachstumsrate durch die Reaktionskinetik und durch den Massentransport zum Substrat, vertikal durch Diffusion, sowie absolut durch Einspeisung des Prekursors. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird dabei bestimmt durch die Größe der Aktivierungsenergie, während die freie Enthalpie ein Maß für die Triebkraft der Reaktion darstellt und dadurch die Stabilität der entstehenden Produkte festlegt [19]. Für die Wachstumsrate j gilt beim kinetisch kontrollierten Wachstum unter

Voraussetzung genügend hoher Prekursorzuführung:

$$j_R = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (2.3)$$

Dabei ist A eine Konstante, E_A die Aktivierungsenergie, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Im kinetisch kontrollierten Wachstumsbereich wird das Wachstum begrenzt durch die Temperatur und die Aktivierungsenergie. Aus der Arrhenius-Auftragung der Wachstumsrate gegen die Temperatur lässt sich die Aktivierungsenergie des Prozesses leicht bestimmen.

Bei hohen Temperaturen wird das Wachstum viel eher durch den Massentransport des Prekursors limitiert:

$$j_T = B \cdot T^{-\frac{1}{6}} \quad (2.4)$$

B ist eine Konstante und T die Temperatur. Die schwache Temperaturabhängigkeit ergibt sich aus der Änderung der freien Weglänge durch die Dichteabnahme der Prozessgase bei Erwärmung im Reaktor, welcher heißer als der Verdampfer ist. Die Gesamtwachstumsrate ergibt sich aus j_R und j_T folgendermaßen:

$$\frac{1}{j_{\text{Gesamt}}} = \frac{1}{j_R} + \frac{1}{j_T} \quad (2.5)$$

Diese Gleichung wird zur besseren Veranschaulichung in Abb. 2.2 graphisch dargestellt. Bei zu hohen Temperaturen beobachtet man eine Abnahme der Wachstumsrate durch

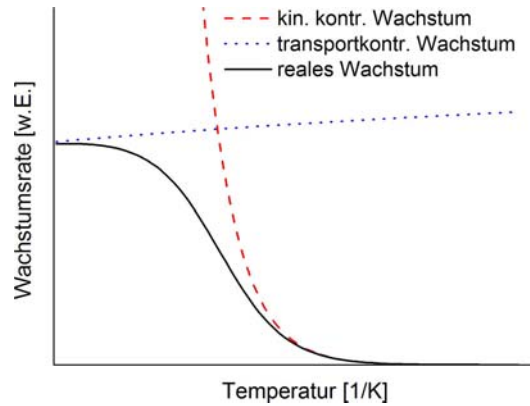


Abbildung 2.2.: Zusammenhang zwischen Wachstumsrate und Temperatur.

Reaktionen in der Gasphase oder vorzeitigen Zerfall der Prekursormoleküle.

2.2. Ferroelektrische Materialien

Die in dieser Arbeit untersuchten Ferroelektrika besitzen eine perowskitische Kristallstruktur mit der Summenformel ABO_3 . A und B sind Metalle, O steht für Sauerstoff. Als

2. Grundlagen

Konvention seien Pb und Ba auf dem A-Platz und Ti und Zr auf dem B-Platz. Die Atome auf dem B-Platz werden als von einem Sauerstoffoktaeder umgeben betrachtet. Nach der Ginzburg-Landau-Theorie existieren unterhalb einer Übergangstemperatur Θ (welche für einen Phasenübergang 1. Ordnung mit der Curie-Temperatur T_C identisch ist) zwei energetische Minima für eine spontane dielektrische Polarisierung verschieden von Null. Die theoretische Herleitung dafür findet man u.a. auch in [20]. Der spontanen dielektrischen Polarisierung entspricht im Bild des Perowskits (Abb. 2.3) eine Verschiebung des B-Atoms relativ zum Sauerstoffoktaeder. Dies geht einher mit einer nicht-kubischen Kristallstruktur, in der vorliegenden Arbeit sind dies die tetragonale und die rhomboedrische Struktur.

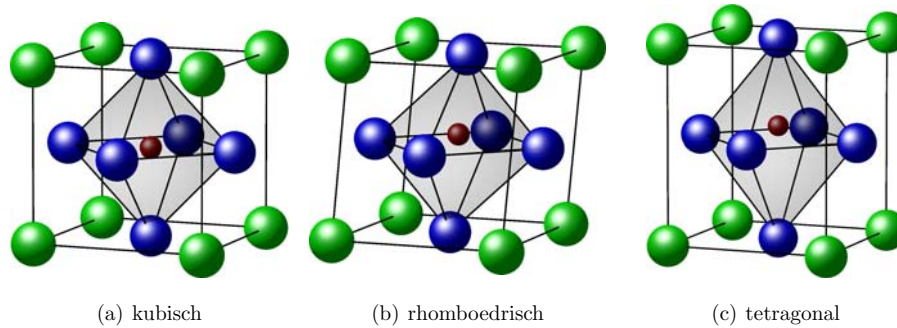


Abbildung 2.3.: (a) Kubischer Perowskit ($a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), (b) rhomboedrischer Perowskit ($a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$), (c) tetragonaler Perowskit ($a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), alle schematisch. Der Sauerstoffoktaeder ist dunkel hervorgehoben, die rhomboedrischen und tetragonalen Perowskite zeigen eine spontane Polarisierung. Die Linien dienen der Orientierung, nicht der Veranschaulichung von Bindungen. Die Ionenradien sind relativ zueinander maßstabsgetreu, jedoch nicht deren absolute Größe.

2.2.1. Eigenschaften der ferroelektrischen Materialien

Die spontane Polarisierung eines Ferroelektrikums ist reversibel und lässt sich durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes umkehren. Dies ist schematisch in Abbildung 2.4 dargestellt. Durch Anlegen eines Feldes größer als $+E_C$ lässt sich die Polarisierung in den positiven Bereich schalten, durch Anlegen eines Feldes kleiner als $-E_C$ in den negativen Bereich. E_C wird *Koerzitivfeldstärke* genannt. Bei polykristallinen Proben fällt beim Ausschalten des äußeren elektrischen Feldes der paraelektrische Anteil an der Polarisierung weg und sie sinkt auf den Wert der remanenten Polarisierung P_r , welcher kleiner ist als die spontane Polarisierung P_S eines Einkristalls. Die Größen P_r und E_C hängen von der chemi-

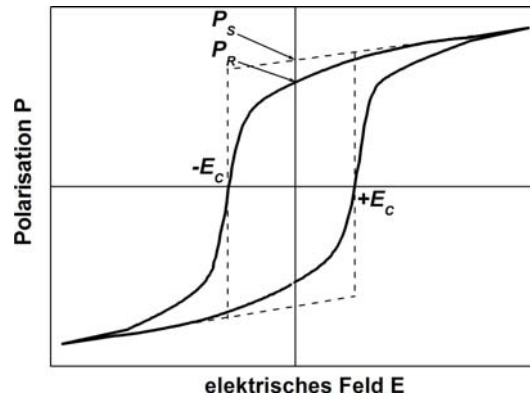


Abbildung 2.4.: Ferroelektrische Hysteresekurve einer polykristallinen (durchgezogene Linie) und einer einkristallinen Probe (gestrichelte Linie).

schen Zusammensetzung und der Kristall-Qualität ab und sind wichtige Kenngrößen für ferroelektrische Proben. Ihre Werte sind für dünne Schichten eines Materials i.a. signifikant anders als die Werte für die entsprechenden makroskopischen Kristalle (*bulk*-Werte). Bereiche gleichgerichteter Polarisation nennt man *Domänen*. Die Abscheidetemperatur der in dieser Arbeit beschriebenen dünnen Schichten ist höher als die Curie-Temperatur. Dies bedeutet, dass sich die spontane Polarisation während des Abkühlprozesses ausbildet. Dabei werden ferroelektrische Domänen zur Reduzierung der Streufeld- und der Deformationsenergie gebildet, letztere muss für die tetragonale oder rhomboedrische Verzerrung des bei höheren Temperaturen kubisch gewachsenen Kristalls aufgebracht werden. Für tetragonale Strukturen reduzieren lediglich 90°-Domänen die Deformationsenergie, in rhomboedrischen Strukturen tun dies die 71° oder 109°-Domänen[20]. Am ferroelektrischen Schalten nehmen nur 180°-Domänen teil, welche zur Reduzierung der Streufeldenergie gebildet werden. Weist ein ferroelektrischer Kristall keine makroskopische Polarisation auf, heißt das, dass sich die entgegengesetzten Polarisationen der 180°-Domänen nach außen gegenseitig aufheben.

2.2.2. Technologische Anforderungen

Für den technischen Einsatz der ferroelektrischen Schichten, z.B. in Speicherbausteinen, soll sich die Polarisation der Schichten beliebig schnell und beliebig oft schalten lassen und ein eingeschriebener Zustand soll beliebig lange erhalten bleiben (vgl. Tab. 1.1). Verschiedene Ausfallmechanismen begrenzen die Verwendbarkeit des Bauteils, deshalb werden Kriterien aufgestellt, die die Tauglichkeit bzgl. der Massenproduktion festlegen. Zu den Ausfallmechanismen zählen *Fatigue*, *Imprint* und schlechte *Retention*.

2. Grundlagen

Die Verringerung der remanenten Polarisierung nach vielen Schaltzyklen nennt man *Fatigue* (dt.: Ermüdung). Industriell gefordert wird ermüdungsfreies Schalten über 10^{15} Zyklen hinweg[21]. Das Einschreiben einer Polarisationsrichtung, die lange gehalten wird, wird *Imprint* genannt. Sie äußert sich in einer Verschiebung der Hysteresekurve auf der x-Achse. Dies bedeutet, dass die Koerzitivfeldstärke von der Polarisationsrichtung abhängt und führt im Speicherbaustein zu Schreibfehlern aufgrund einer Unterschreitung der Koerzitivfeldstärke, oder zu Lesefehlern, da die Polarisierung im Nullfeld geringer ist, als die remanente Polarisierung derselben Schicht ohne Imprint war.

Die industrielle Anforderung an ferroelektrische Speichermaterialien ist daher eine in Amplitude und Position unveränderte Hysteresekurve nach 10^{15} Schaltzyklen. Zudem soll die remanente Polarisierung möglichst hoch und der Leckstrom bei 1 V kleiner als $10^{-8} \frac{A}{cm^2}$ sein, damit der Polarisationsstrom gegenüber dem Leckstrom identifizierbar bleibt und nicht unnötig elektrische Energie verloren geht. Ein einmal eingeschriebener Polarisationszustand soll über lange Zeiträume erhalten bleiben (gute *Retention*).

3. Experimentelles

In diesem Kapitel werden die zur Schicht-Herstellung und -Charakterisierung benutzten Geräte, Methoden, Chemikalien und Substrate vorgestellt.

3.1. Schichtherstellung

3.1.1. Die MOCVD-Anlage '1806'

Die zur Herstellung der ferroelektrischen Dünnschichten benutzte MOCVD-Anlage '1806' (Abb. 3.1) ist ein System mit flüssiger Prekursorzuführung (engl.: *liquid delivery system*) und wurde von R. Ganster geplant, aufgebaut und in Betrieb genommen [22]. Sie setzt sich prinzipiell zusammen aus den vier Prekursorflüssigkeitsbehältern (aus historischen Gründen auch „Bubblers“ genannt, siehe Abschnitt 2.1.1), dem Verdampfer, dem Reaktor, der Kühlfalle und der Abluftleitung mit der Vakuumpumpe. Parallel zu den Bubbler ist ein Lösungsmittelvorrat angebracht, mit dem die Anlage gereinigt werden kann. Die Prekursorflüssigkeitsbehälter (*Bubblers*) sind aus poliertem Edelstahl gefertigt und verfügen über einen verschraubbaren Einfüllstutzen sowie Ein- und Auslassstutzen mit Handventilen (Abb. 3.2). Im Betrieb als *liquid delivery system* mit einem Verdampfer reicht das Auslassrohr vom Deckel bis knapp über den Boden des Behälters, das Einlassrohr für die Druckbeaufschlagung per Inertgas ragt kaum in den Behälter hinein¹. Der Verdampfer (Abb. 3.3) ist ein TriJet® der Firma AIXTRON. Er besteht aus einem in horizontaler Richtung thermisch isolierten, vertikal in mehreren Zonen regelbeheiztem Edelstahlrohr, in welches vier wassergekühlte Einspritzventile der Firma Bosch (EV 1.3A) den flüssigen Prekursor in kurzen Pulsen injizieren können. Die Spitzen der Einspritzventile sind von Trägergaseinlässen umgeben, so dass der Prekursor schon bei der Einspritzung sofort von einem permanenten Trägergasfluss in Richtung Reaktor mitgenommen wird. Die Überführung des Prekursors in die Gasphase erfolgt im Gegensatz zu sogenannten Kontaktverdampfern berührungsfrei. Dies minimiert den Instandhaltungsaufwand und sorgt für eine zeitlich gleichbleibende Effizienz des Verdampfungsvorgangs. Eine Reinigung des Verdampfers ist nur etwa einmal pro Jahr notwendig. Der Reaktor

¹Bei der Verwendung als *Bubblers* ist dies umgekehrt, da dort Trägergas in die Flüssigkeit geleitet werden muss und auf seinem Weg zum Auslass kleine Mengen an Prekursor mitnimmt.

3. Experimentelles

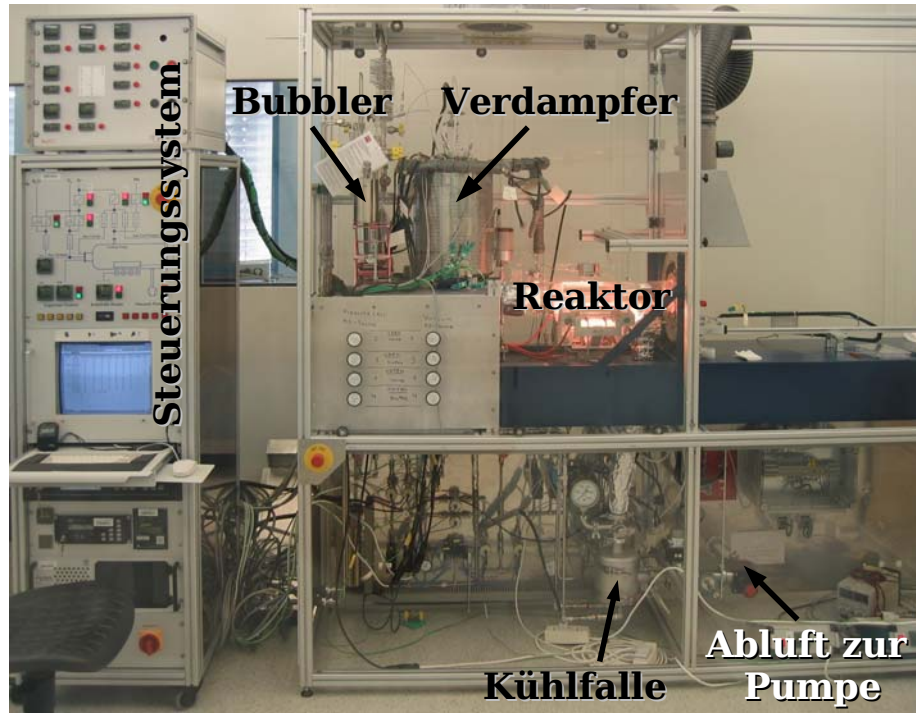


Abbildung 3.1.: Die MOCVD-Anlage '1806' mit dem Steuerungssystem, den Bubblern, dem Verdampfer, dem Reaktor und der Kühlfalle. Die Vakuumpumpe befindet sich hinter der rückwärtigen Wand.

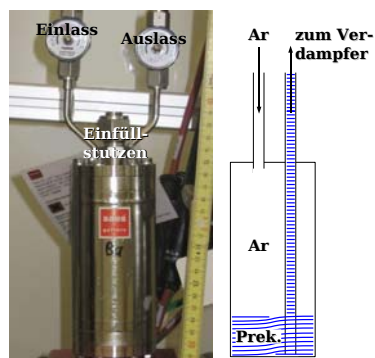


Abbildung 3.2.: Ein Prekursorflüssigkeitsbehälter (*Bubblor*), Foto (links) und schematische Zeichnung (rechts). In diesem Aufbau wird der gelöste Prekursor durch Druckbeaufschlagung mit Ar aus dem Bubblor befördert.



Abbildung 3.3.: Der Verdampfer (TriJet®) in einer schematischen Zeichnung. Der Prekursor gelangt über vier separate Leitungen zu den vier Injektoren, die wassergekühlt sind und an der Spitze vom auf 200 °C erwärmten Trärgas umspült werden. Horizontal ist das heiße Rohr, welches zum Reaktor führt, thermisch isoliert.

3. Experimentelles

AIX 200 der Firma AIXTRON aus Abbildung 3.4 ist ein MOCVD-Horizontal-Kaltwand-Forschungsreaktor für Substrate bis zu einer Größe von max. 2 Zoll im Durchmesser. Innerhalb des äußeren Reaktors (großes rundes Glasrohr) befindet sich der innere Reaktor, genannt *Liner*. Der *Liner* wird von oben durch einen Argon-Gasfluss (engl.: *ceiling purge*) gekühlt. Am vorderen Ende des Liners sind die Einlässe für die Reaktionsgase, z.B. Sauerstoff. Mittig im *Liner* befindet sich der mit SiC beschichtete Suszeptor aus Graphit, der mit Infrarotlampen unterhalb des äußeren Reaktors auf Temperaturen von 900 °C geheizt werden kann. In der Mitte des Suszeptors befindet sich der Substratteller, welcher im Zentrum auf einer Edelstahllachse gelagert ist und durch Inertgasfluss von unten (*gas foil rotation* - Gasfluss) leicht angehoben und ab einem gewissen Trägergasfluss in Drehung versetzt wird². In den Suszeptorkern ist ein Thermoelement zur Regelung der Suszeptortemperatur eingeschoben. Die bei der Schichtabscheidung geregelte Temperatur, die als Prozessparameter notiert wird, ist deshalb die Suszeptorkerntemperatur und nicht die Temperatur der Waferoberfläche, welche aufgrund von Wärmeabstrahlung und Kühlung durch den Trägergasfluss geringer ist als die Temperatur des Suszeptorkernes.

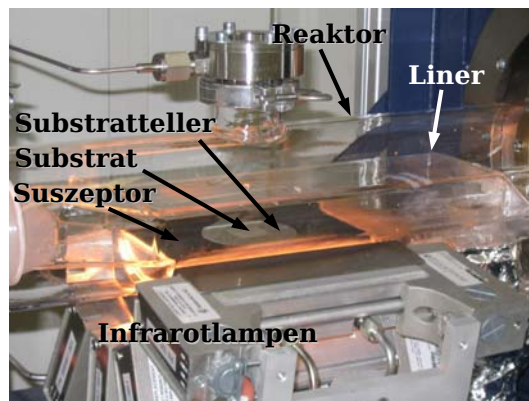


Abbildung 3.4.: Der Reaktor AIX 200

Hinter dem Reaktor befindet sich die Kühlfalle (Abb. 3.5(a)), in der Reaktionsprodukte und nicht-reagierte Edukte rekondensieren. Sie wird durch permanenten Kühlwasserfluss auf Temperaturen von unter 20 °C gehalten. Die Kühlfalle verhindert, dass heiße Chemikalien die Vakuumpumpe (Abb. 3.5(b)) angreifen. Sie muss etwa einmal pro Jahr gereinigt und von den abgelagerten Chemikalien befreit werden.

²Ohne Trägergasfluss stimmen die Druck- und Strömungsverhältnisse nicht. Der Substratteller wird dann nur angehoben und wackelt auf einem instationären Luftpolster hin und her, dreht sich aber nicht.



(a) Die Kühlfalle, eine Nor-Cal FTWA-6-1502-NWB



(b) Die Vakuumpumpe, eine Leybold Trivac D40 BCS PFPE

3.1.2. Prekursoren

Das Wort Prekursor (engl.: *precursor*) kann man als „Vorläufer“ im Sinne von Ausgangssubstanz übersetzen (*lat.: prae-currere = vor-laufen*). Aus der Ausgangssubstanz entwickelt sich die Zielsubstanz, hier durch chemische Reaktion bei hohen Temperaturen.

Metallo-organische Verbindungen und Prekursorlösungen

Die Prekursormoleküle bestehen aus Metallkomplexen, die sich zusammensetzen aus dem metallischen Zentralatom und den über Sauerstoff angebundenen organischen Liganden. Daher rührt die Bezeichnung *metallo-organisch*. Die Zentralatome sind in dieser Arbeit Pb, Ba, Zr und Ti. Die Prekursoren für MOCVD von elektrokeramischen Oxiden unterteilt man in vier Klassen: β -Diketonate, Alkoxide, Alkylamide, Alkyle (vgl. [23]). Zwei dieser Klassen wurden zur Herstellung von PZT und PBZT benutzt. Die Prekursoren sind (*Me*-steht für das Metallatom, die Liganden sind hier nur einfach aufgeführt):

- *Me*-DPM (Dipivaloylmethanat), auch THD oder TMHD (2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dionat). Summenformel: $C_{11}H_{19}O_2$, ein β -Diketonat
- *Me*-IBPM (Isobutyrylpivaloylmethanato) Summenformel: $C_{10}H_{17}O_2$, ein β -Diketonat
- *Me*-TMOD (2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-octandionato) Summenformel: $C_{12}H_{21}O_2$, ein β -Diketonat
- *Me*-[OPrⁱ] (Isopropoxid) Summenformel: C_3H_7O , ein Alkoxid

β -Diketonate sind recht unempfindlich für Reaktionen mit Luft oder Feuchtigkeit. Zur Herstellung von Oxiden braucht dieser Prekursor zusätzlichen Sauerstoff, sonst ist eine Kontamination der Schicht mit Kohlenstoff wahrscheinlich. Alkoxide erlauben prinzipiell

3. Experimentelles

die Herstellung von Oxiden bei relativ niedrigen Temperaturen ohne die Zugabe von Sauerstoff [23], viele sind jedoch sehr feuchtigkeitsempfindlich, was die Arbeit mit ihnen erschwert. Abbildung 3.5 zeigt den Unterschied zwischen den Liganden von *Me*-DPM und *Me*-IBPM, der erste ist symmetrisch, der zweite asymmetrisch.

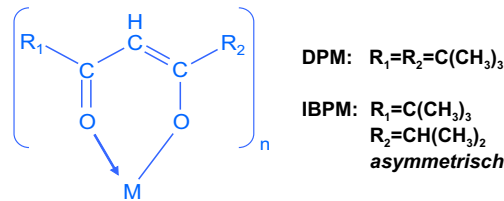


Abbildung 3.5.: Schematische Darstellung der Liganden von *Me*-DPM und *Me*-IBPM

In dieser Arbeit wurden folgende Prekursoren aus den Zentralatomen Pb, Ba, Zr und Ti mit β -Diketonat- oder Alkoxid-Liganden oder einer Mischung aus beiden genutzt:

- $Ba(DPM)_2$
- $Pb(DPM)_2$
- $Pb(TMOD)_2$
- $Ti(O^iPr)_2(DPM)_2$
- $Zr(DPM)_4$ und
- $Zr(IBPM)_4$

Als Lösungsmittel diente Butylacetat (Dichte $0,8822 \frac{g}{cm^3}$, Siedepunkt $126^\circ C$, Summenformel: $C_6H_{12}O_2$). Die Konzentration des Prekursors im Lösungsmittel betrug 0,1 Mol pro Liter (0,1 M). Alle Prekursoren stammen von SAES Getters S.p.A. bzw. Toshiba MFG Co. Ltd. und wurden vor der Verwendung mit verschiedenen chemischen Methoden analysiert.

Prekursorcharakterisierung durch Verdampfen des Pulvers

Abbildung 3.6 zeigt die Verdampfungsraten verschiedener Prekursoren in einer Arrhenius-Auftragung. Die Grafik wurde von der Firma SAES Getters S.p.A. zur Verfügung gestellt. Die Aktivierungsenergien (Steigungen in der Arrhenius-Auftragung) sind für alle Prekursoren ungefähr gleich. Je weiter rechts sich die Geraden befinden, umso geringer ist die notwendige Verdampfungstemperatur für eine feste Verdampfungsrate, je weiter oben

die Daten sind, umso höher ist die Verdampfungsrate bei einer bestimmten Temperatur. $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ besitzt also von den aufgeführten Prekursoren den höchsten Dampfdruck und ist der am meisten flüchtige Prekursor, $\text{Zr}(\text{TMOD})_4$ besitzt den geringsten Dampfdruck. Für die Verdampfung des Prekursors in gelöster Form sind diese Daten ein erster Anhaltspunkt. Im Verdampfer der Anlage muss außerdem noch das Lösungsmittel verdampft werden, welches im Falle von Butylacetat eine niedrigere Verdampfungstemperatur von 126°C besitzt.

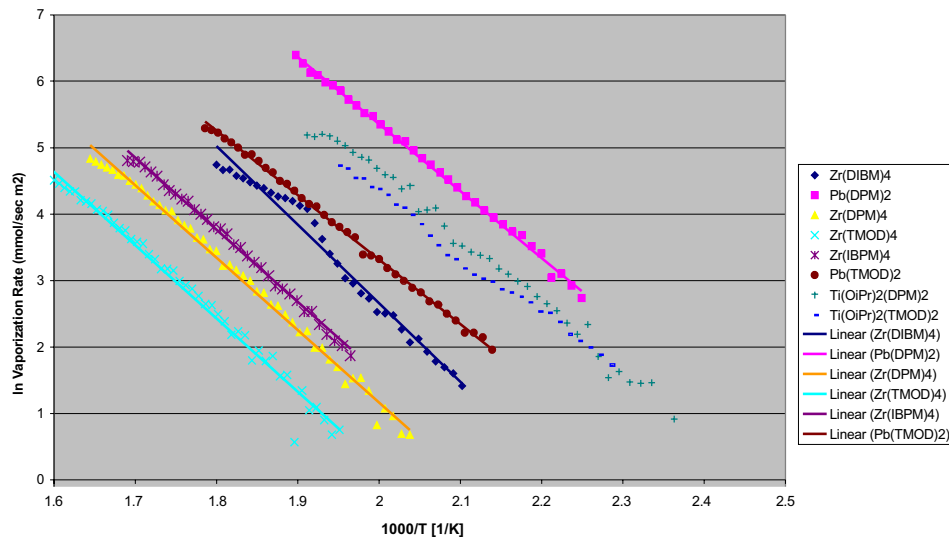


Abbildung 3.6.: Verdampfungsraten von Prekursoren in Arrhenius-Auftragung. (Mit freundlicher Genehmigung von SAES Getters S.p.A.)

Prekursorcharakterisierung per Kernspinresonanz (NMR)

Vor der Benutzung der Prekursoren zur Herstellung von Dünnschichten wurden diese auch per Kernspinresonanzuntersuchung analysiert. Eine Analyse der in Butylacetat gelösten Prekursoren per NMR ergab, dass keine Reaktion des Prekursors mit Butylacetat stattfindet. Eine Analyse der ungelösten Prekursoren $\text{Pb}(\text{DPM})_2$, $\text{Pb}(\text{TMOD})_2$, $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{DPM})_2$, $\text{Zr}(\text{DPM})_4$, $\text{Zr}(\text{IBPM})_4$ in Pulverform ergab, dass lediglich der Ba-Prekursor Peaks organischer Verunreinigungen zeigt. Für alle anderen Prekursoren konnte die jeweils gemessene Resonanz eindeutig der Molekülstruktur des untersuchten Prekursors zugeordnet werden [24]. In Anhang B werden beispielhaft die ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren des Prekursors $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ gezeigt.

3. Experimentelles

Prekursorcharakterisierung per optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Analyse in Butylacetat

Die MOCVD-Prekursorlösungen, in denen die Prekursoren in Butylacetat gelöst vorliegen, wurden per ICP-OES an einem Thermo Intrepid Spektrometer analysiert. Auf 37 Elemente hin wurde die Lösung sukzessive überprüft. Solche mit einem Anteil von mehr als 0,01 Gewichtsprozent (wt.%) konnten quantitativ bestimmt werden [25]:

Ba(DPM) ₂ -Lösung	Ba	1,50 ± 0,05 wt.%		
Pb(DPM) ₂ -Lösung	Pb	2,29 ± 0,07 wt.%		
Ti(O ⁱ Pr) ₂ (DPM) ₂ -Lösung	Ti	0,55 ± 0,02 wt.%		
Zr(DPM) ₄ -Lösung	Zr	1,05 ± 0,03 wt.%	Hf	0,026 ± 0,003 wt.%
Zr(IBM) ₄ -Lösung	Zr	1,03 ± 0,03 wt.%	Hf	0,023 ± 0,003 wt.%

Unter Einberechnung der Molmassen der Elemente und der Dichte des Lösungsmittels Butylacetat ergeben sich daraus folgende Konzentrationen:

Ba(DPM) ₂ -Lösung	0,096 mol/l
Pb(DPM) ₂ -Lösung	0,097 mol/l
Ti(O ⁱ Pr) ₂ (DPM) ₂ -Lösung	0,101 mol/l
Zr(DPM) ₄ -Lösung	0,101 mol/l
Zr(IBM) ₄ -Lösung	0,099 mol/l

Wie man sieht, sind die Prekursoren sorgfältig eingewogen worden, die Abweichungen von der idealen Molarität sind kleiner oder gleich 4 %.

Analyse der reinen Pulver auf Verunreinigungen

Hierzu wurde das für die NMR-Analyse benutzte Benzol abdestilliert und das Pulver dann in eine wässrige saure Lösung gegeben. Wieder wurde der Gehalt von 37 verschiedenen Elementen untersucht. In Anhang C.1 sind die Ergebnisse dieser Analyse aufgelistet [26].

3.1.3. Verwendete Substrate

Siliziumsubstrate

Für die polykristallinen Schichten wurden Platin- und Iridium-beschichtete Siliziumsubstrate der Firma  System GmbH verwendet. Aus 6-Zoll-Wafern wurden jeweils 21 1x1-Zoll-Wafer gesägt. Diese haben folgende Schichtfolgen:

Oberfläche	100 nm	Pt(111) oder Ir(111)
Haftschicht	10-20 nm	ZrO ₂ oder TiO ₂
thermisch oxidiert	400 nm	SiO ₂
Substrat	0,5 mm	Si(100)

TiO₂ und ZrO₂ sind Haftschichten, die bewirken, dass sich die Oberflächenschicht nicht so leicht vom Substrat ablöst. ZrO₂ wurde als Haftschicht benutzt, wenn TiO₂ gewachsen wurde. Für PZT und PBZT wurde die TiO₂-Haftschicht vor dem MOCVD-Prozess per XRF (siehe Abschnitt 3.2) vermessen und der erhaltene Titangehalt später vom Gesamt-titangehalt abgezogen. Durch die Verwendung von ZrO₂ als Haftschicht ist diese Vorgehensweise bei TiO₂ als per MOCVD hergestellte Schicht nicht nötig. Die Pt-Substrate stammen aus einem bewährten Standard-Sputterprozess und sind von hervorragender Qualität. Ihre Röntgenbeugungsdiagramme sieht man in den Abbildungen 3.7(a) und 3.7(b). Die Ir-Substrate wurden mit einem relativ neuen Prozess hergestellt³ und zeigten neben dem Ir(111)-Peak in der Röntgenbeugungsmessung (s. Abb. 3.7(c)) auch einen kleinen Ir(200)-Reflex. Aufgrund von thermischer Inhomogenität bei der Herstellung ist es möglich, dass 1-Zoll-Wafer aus den Randbereichen eines 6-Zoll-Wafers von schlechterer Qualität sind als jene aus dem Zentrum (vgl. Abschnitt 4.12).

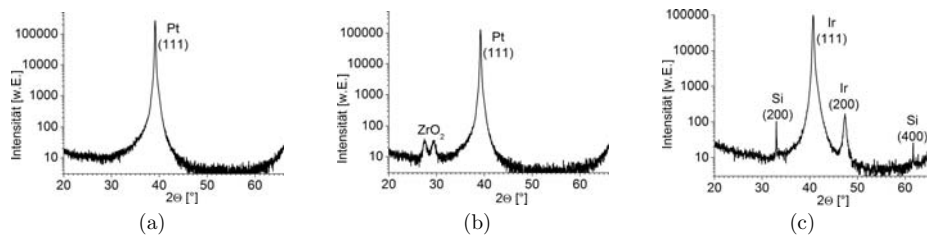


Abbildung 3.7.: (a) Röntgenbeugungsdiagramm eines Pt(111)-Substrats mit TiO₂-Haftschicht. (b) Röntgenbeugungsdiagramm eines Pt(111)-Substrats mit ZrO₂-Haftschicht. (c) Röntgenbeugungsdiagramm eines Ir(111)-Substrats mit TiO₂-Haftschicht

Strontiumtitanatsubstrate

Für die epitaktischen Schichten wurden einkristalline Strontiumtitanat[27]-Substrate von J. Schubert und R. Dittmann per gepulster Laserdeposition mit epitaktischem Strontiumruthenat als oxidische Elektrode beschichtet. Die Schichten von J. Schubert wurden per RBS (s. Abschnitt 3.2) untersucht und es ergab sich eine gute Kristallqualität mit einem

³Herstellung durch D. Bräuhäus, IWE II, RWTH Aachen

3. Experimentelles

minimum yield von 3 % und einer Stöchiometrie von Sr zu Ru von 1 zu 0,9. Die mittlere Oberflächenrauigkeit betrug 0,32 nm. Die Untersuchung per RSM (s. Abschnitt 3.2 und Abb. 6.8 zeigte einen Gitterparameter von $a=3,906 \text{ \AA}$ in der Ebene und $c=4,012 \text{ \AA}$ senkrecht zur Substratebene (pseudokubisch: $a=c=3,93 \text{ \AA}$ [28, 29]). Durch das epitaktische Wachstum ist also das Strontiumruthenat an das Strontiumtitanat angepasst. Die größere c-Achse wird auf Defekte zurückgeführt [30].

3.1.4. In-situ Prozesskontrolle: Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie (FTIR)

Alle nachfolgend aufgeführten Schichtanalysemethoden haben den Nachteil, dass sie erst nach Beendigung des Schichtwachstums außerhalb des Reaktors (*ex-situ*) durchgeführt werden können. Gewünscht ist jedoch auch eine Methode, mit der man bereits im Reaktor (*in-situ*) beim Wachstum die Auswirkungen der Prozessparameter sehen und gegebenenfalls unerwünschten Ergebnissen entgegenwirken kann. Im Idealfall steuert diese Prozesskontrolle sogar die Prozessparameter. In Zusammenarbeit mit AIXTRON und dem Fraunhofer Institut für Werkstoff- und Strahltechnik in Dresden wurde im Rahmen des BMBF-Projektes „Integration optischer Sensoren in Anlagen der Oberflächen- und Schichttechnologie zur Erhöhung der Prozesssicherheit und zur Prozessregelung (OSOS)“ eine Methode entwickelt, per FTIR-Spektroskopie das Schichtwachstum zu beobachten. Nähere Erläuterungen zur Funktionsweise von FTIR-Spektrometern findet man in Anhang A.

In einem ersten Versuchsaufbau (Abb. 3.8) wurde die Prozessabluft auf einem 1 m langen Teilstück untersucht. Es ergab sich das Problem, dass das verwertbare Signal der Prozess-Produkte viel geringer war als die Signale des Lösungsmittels Butylacetat. Außerdem ist es mit einem regulären Pulsbetrieb bei 1 Hz Prekursor einspeisefrequenz nicht möglich, ein stabiles FTIR-Signal zu bekommen. Die Messung eines kompletten Spektrums in brauchbarer Auflösung dauert länger als ein Pulspaket braucht, um die Messstrecke zu passieren. Erst bei einer Einspeisefrequenz von 8 Hz erhält man einen quasi-kontinuierlichen Gasfluss im Messrohr und ein hinreichend stabiles Signal. Damit kann man die Gasgeschwindigkeit im Messrohr auf 8 m/s abschätzen. Eine Frequenz von 8 Hz ist für einen praxisnahen Abscheidebetrieb jedoch zu hoch.

In einem zweiten Versuch (s. Abb. 3.9) wurde über dem Substrat die senkrechte Abstrahlung von Infrarotlicht spektroskopisch untersucht. Unter dem Abstrahlwinkel von 0° konnte jedoch kein relevantes Signal ermittelt werden, da die Intensität des für die Analyse notwendigen p-polarisierten Lichtes bei diesem Winkel zu gering ist [31].

Erfolg brachte schließlich die aufwendigste Anordnung. Es wurde die Transmission durch die Schicht in Reflexion am Substrat unter einem Winkel von 65° gemessen. Dafür

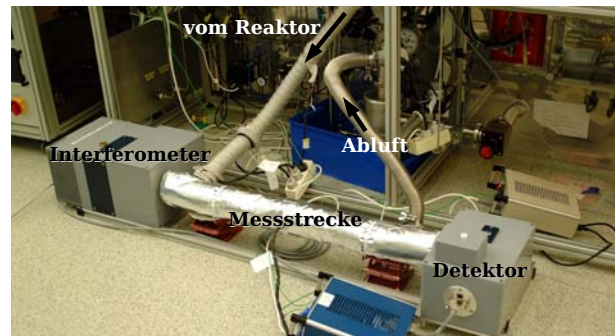


Abbildung 3.8.: Erster Versuchsaufbau für FTIR-Messungen. Die Prozessluft kommt vom Reaktor, durchläuft die Messstrecke zwischen Interferometer und Detektor und wird dann als Abluft abtransportiert.

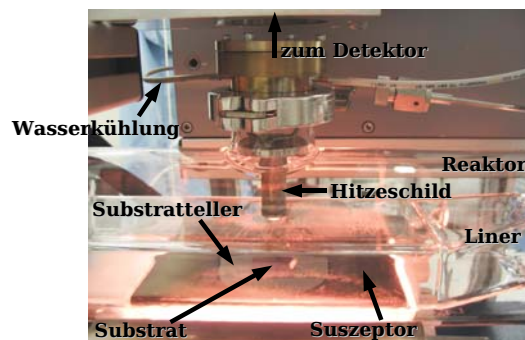


Abbildung 3.9.: Zweiter Versuchsaufbau für FTIR-Messungen. Der Detektor befindet sich senkrecht über dem Substrat. Damit diesen nur das Signal vom Substrat erreicht, wurde ein wassergekühltes Hitzeschild konstruiert und in den Reaktor eingeführt.

3. Experimentelles

musste die komplette FTIR-Messeinheit aus Interferometer, Strahlungsschild und Detektor mit einem Gesamtgewicht von ca. 80 kg millimetergenau über dem Reaktor positioniert werden (s. Abb. 3.10). Der Reaktor erhielt Flansche und der Liner konische Bohrungen zur Anbringung von IR-Fenstern, die im Falle des Liners von Federmetallklammern gehalten wurden. Die untersuchte Schicht war Hafniumdioxid, ein Kandidat für die Ersetzung von

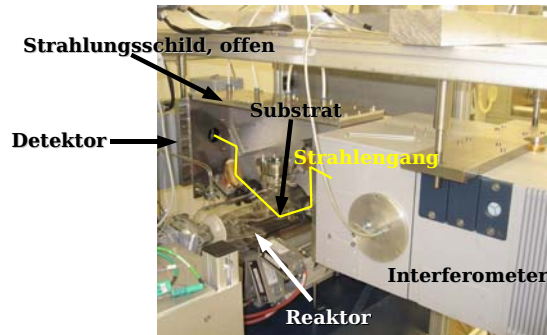


Abbildung 3.10.: Dritter Versuchsaufbau für FTIR-Messungen. Über dem Reaktor wurden das Strahlungsschild mit Oberflächenspiegeln für den korrekten Strahlengang mitsamt Interferometer und Detektor positioniert.

Siliziumdioxid als Gate-Dielektrikum in Feldeffekttransistoren. Schied man das HfO_2 kristallin ab, hatte man schon bei einer Schichtdicke von 0,6 nm ein eindeutiges FTIR-Signal (s. Abb. 3.11). In der amorphen Phase war das Signal schwächer, da die Ausbreitung von diskreten Phononen in amorphem Material unterdrückt ist (s. Abb. 3.12).

Es wurde gezeigt, dass das Schichtwachstum kristalliner Dünnschichten in-situ unter streifendem Einfall von Infrarotlicht anhand des Phononenspektrums beobachtet werden kann. Eine Gasanalyse für gepulste *liquid-delivery*-Systeme ist eher nicht möglich.

T. Nakamura, S. Momose und Mitarbeiter haben ebenfalls in-situ FTIR-Spektroskopie in (ungepulsten) MOCVD-Anlagen betrieben. Es wurde der Prekursor in der Gasphase über dem Substrat bei einem Reaktordruck von 13 mbar untersucht. Besonderes Augenmerk wurde auf die unterschiedlichen Zersetzungsmechanismen der verschiedenen Liganarten des Ti-Prekursors gelegt [32, 33, 34]. Es zeigte sich, dass sich die $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ - und $\text{Ba}(\text{DPM})_2$ -Prekursoren schon in der Gasphase zersetzen, der $\text{Ti}(t\text{-BuO})_2(\text{DPM})_2$ -Prekursor jedoch erst auf dem Wafer. Die chemische Stabilität des Alkoxidteils des Prekursors bestimmt die Reaktivität des ganzen Moleküls, welche bedeutend in die Kristallinität der BST-Schicht eingeht. Bei TiO_2 -Schichten aus dem neuartigen Ti-Prekursor $\text{Ti}(\text{MPD})(\text{METHD})_2$ stammen die meisten eingebauten Sauerstoffatome aus dem Prekursor selbst, d.h. die Ti-O-Bindung im Prekursor wird bei der Abscheidung nicht aufgespalten.

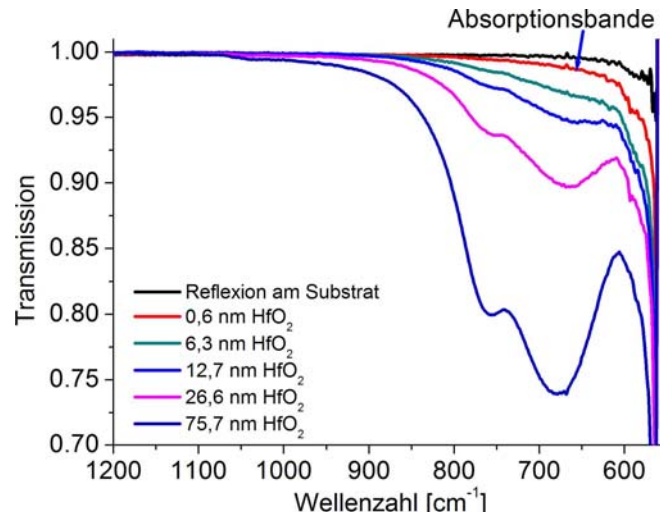


Abbildung 3.11.: In-situ Infrarot-Transmissionsmessungen an kristallinem HfO₂. Schon bei einer Schichtdicke von 0,6 nm ist der Beginn einer Absorptionsbande erkennbar.

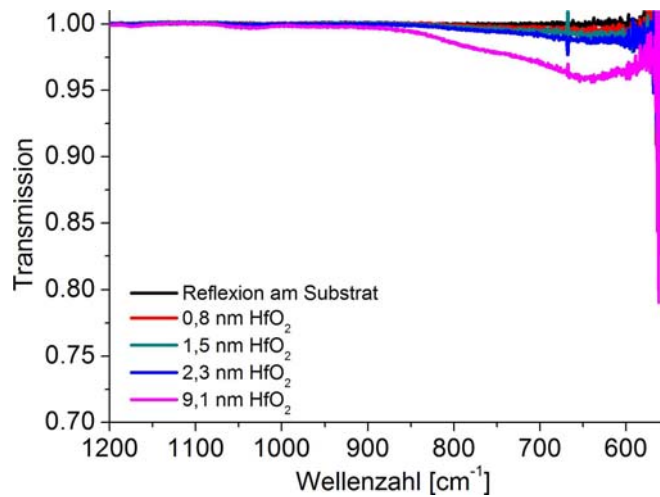


Abbildung 3.12.: In-situ Infrarot-Transmissionsmessungen an amorphem HfO₂. Ab etwa 2 nm sieht man den Beginn einer Absorptionsbande.

3. Experimentelles

Eine weitere Studie fand heraus, dass O_2 als Oxidant für die Abscheidung von Bariumstrontiumtitanat besser geeignet ist als N_2O [35], denn die Verunreinigung der Schicht mit Kohlenstoff ist geringer und das Verhältnis von $Ti/(Ba+Sr)$ in der Schicht höher.

3.2. Schichtanalysemethoden

Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF)

Bei der Röntgenfluoreszenzmethode werden Rumpfelektronen mittels Röntgenstrahlung aus dem Material gelöst. Kaskadenartig fallen dabei die äußeren Elektronen in tiefere Niveaus und emittieren ihrerseits für das Atom charakteristische Röntgenstrahlung. Durch Analyse der Intensität und Energie der emittierten Röntgenstrahlung kann man die Zusammensetzung der untersuchten Schicht errechnen. Für tiefergehende Beschreibungen der Methode siehe [36]. Die in dieser Arbeit besprochenen Schichten wurden mit einem Rigaku ZSX-100e am Zentralinstitut für Chemische Analyse des Forschungszentrums Jülich von Herrn Krumpen untersucht.

Rutherford Backscattering (RBS)

Beim Rutherford Backscattering (*dt.: Rutherford Rückstreuung*) wird das Energiespektrum (s. Abb. 3.13) der von einem Kristall rückgestreuten Heliumkerne (He^{2+}) gemessen. Je schwerer der beim Stoß beteiligte Atomkern ist und je näher dieser an der Oberfläche liegt, desto höher ist die Energie des rückgestreuten Heliumkerns und desto weiter rechts wird das verursachte Signal im Spektrum dargestellt. Per Software⁴ wird nach dieser Messung das Spektrum einer Schicht simuliert und dieses durch Veränderung der Schichtparameter an das gemessene Spektrum angepasst (*gefittet*). Es gibt zwei Arten des Rutherford Backscatterings: Messung bei zufällig verkippter und rotierender Probe (*Random-Messung*) und Messung bei optimal ausgerichteter Probe, bei der die Heliumkerne die Kanäle zwischen den Atomen des Kristalls treffen und dadurch seltener zurückgestreut werden (*Channeling*). Das minimale Verhältnis der Anzahl der rückgestreuten Heliumkerne von Channeling- und Random-Messung (engl.: *minimum yield*) ist ein Maß für die Güte des Kristalls. Die Messungen der Proben für die vorliegende Arbeit wurden von T. Heeg und M. Wagner am ISG (jetzt IBN) des Forschungszentrum Jülich durchgeführt.

Röntgenbeugungsanalyse (XRD)

Strahlt man mit Röntgenlicht auf periodische Strukturen, so erhält man bei Erfüllung der Bragg-Bedingung $2d \cdot \sin \Theta = n \cdot \lambda$ durch konstruktive Interferenz ein Maximum der Intensität in der reflektierten Welle. Durch geschickte Variation des Probenwinkels Θ (zur

⁴RUMP - RBS Analysis and Simulation Package

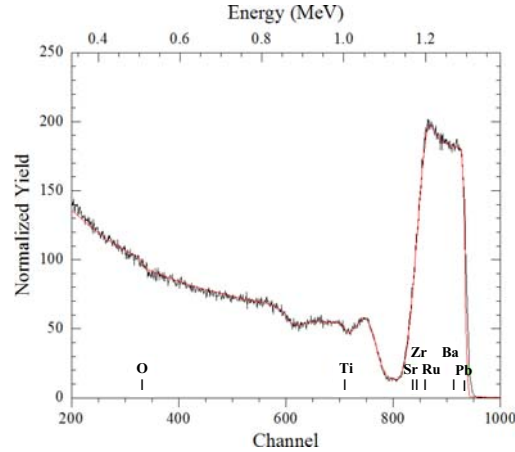


Abbildung 3.13.: Gemessenes (schwarz, rau) und simuliertes (rot, glatt) RBS-Spektrum der Probe PZT(31/69). Die Stellen im Spektrum, an dem ein Element aufgrund seiner Atommasse frühestens (von rechts nach links) ein Signal verursachen kann, wurden mit dem Namen des Elementes kenntlich gemacht.

besseren Unterscheidung von $\frac{2\Theta}{2}$ auch mit ω bezeichnet), des Detektorwinkels 2Θ , der Probenverkipfung Ψ und der Probenrotation Φ um die Achse senkrecht zum Substrat können Kristallphasen, Gitterparameter, Gitterverzerrung, Schichttexturen, Schichtdicke und Oberflächenrauigkeit bestimmt werden. Eine Messung unter der Bedingung Probenwinkel $\omega = \text{halber Detektorwinkel } \frac{2\Theta}{2}$ wird in dieser Arbeit 2Θ - ω -Scan genannt, eine Messung bei laufendem Probenrotationswinkel Φ bei festen Winkeln ω und 2Θ wird Φ -Scan genannt. Ändert man zusätzlich noch den Probenkippwinkel Ψ , kann man das Ergebnis als Polardiagramm auftragen. Tiefergehende Beschreibungen der verschiedenen XRD-Methoden findet man in [37]. Alle Röntgenbeugungsdaten der vorliegenden Arbeit wurden mit einer Philips X'Pert MRD Anlage mit Kupferanode gemessen.

Röntgenbeugungsanalyse im reziproken Raum (Reciprocal Space Mapping, RSM)

Das von K. Saito eingeführte *Reciprocal Space Mapping* [38] ist das Ergebnis einer 2-Achsen-Röntgenmessung und liefert nur an epitaktischen Schichten brauchbare Ergebnisse. In dieser Arbeit wurden sogenannte Querschnitts-RSM-Messungen durchgeführt. Diese ergeben sich aus 2Θ - ω -Scans (1. Achse) bei verschiedenen Winkelversätzen für ω (2. Achse). Man erhält per Ewald-Konstruktion (s. Abb. 3.14) für jedes Paar von ω und 2Θ einen Punkt im reziproken Raum. Mehrere 2Θ - ω -Scans bei unterschiedlichen Versätzen von ω ergeben eine Fläche im reziproken Raum. Durch die zusätzliche Information

3. Experimentelles

aus der Probenverkipfung erhält man neben dem Gitterparameter senkrecht zur Substratebene (aus der 2θ - ω -Messung) auch die Gitterparameter in der Substratebene. Für eine ausführliche Darstellung drei verschiedener RSM-Methoden lese man [38].

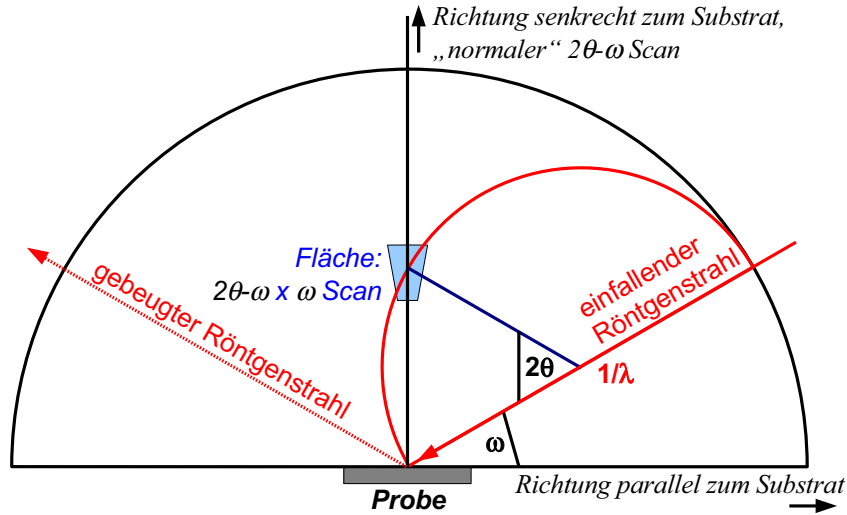


Abbildung 3.14.: Veranschaulichung der Scanfläche eines *Reciprocal Space Mappings* im reziproken Raum per Ewald-Konstruktion.

Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die in dieser Arbeit gezeigten Bilder wurden im berührungsfreien Modus (engl.: *non-contact-mode*) aufgenommen, welcher im folgenden beschrieben wird: Eine an der Spitze nur wenige Nanometer breite Nadel ist an einem Biegebalken (engl.: *Cantilever*) befestigt. Jener schwingt mit einer Frequenz nahe der dem System eigenen Resonanzfrequenz (100 - 200 kHz). Bei Annäherung der Nadel an die Probe ändert sich durch die dort wirkenden Van-der-Waals-Kräfte die Schwingungsfrequenz. Ein Mechanismus zur Regelung der vertikalen Position der Spitze hält jedoch die Schwingungsfrequenz konstant und man erhält so eine topographische Abbildung der Oberfläche. Zur Charakterisierung der Rauigkeit der Oberfläche wird die mittlere quadratische Abweichung der N Höhenwerte h_i vom Mittelwert benutzt:

$$\sigma_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (h_i - \bar{h})^2} \quad (3.1)$$

Es gibt viele Variationen der Rasterkraftmikroskopie, u.a. die von Binnig und Rohrer erfundene Rastertunnelmikroskopie (STM), die leitende Proben voraussetzt, sowie die Piezoelektrische Rasterkraftmikroskopie (PFM). Bei der letzten liegt die Nadel auf der Probe auf und stellt gleichzeitig auch die obere Elektrode eines Kondensators dar. Nach dem Anlegen einer Spannung zwischen Spitze und Unterelektrode werden sowohl die vertikale als auch die laterale Bewegung der Nadel detektiert und damit die Antwort der untersuchten Schicht auf das elektrische Feld bestimmt. Eine ausführlichere Beschreibung der Methoden findet man in [39, 40, 41, 42]. Die in dieser Arbeit vorliegenden AFM-Bilder entstanden an einer *PicoStation* des Herstellers SIS.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Transmissionselektronenmikroskope funktionieren ähnlich wie Lichtmikroskope, nur dass die Wellenlänge λ_B nach de Broglie ungleich kleiner ist:

$$\lambda_B = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meU}} \quad (3.2)$$

Dabei ist h das Plancksche Wirkungsquantum und p der Impuls des Teilchens (hier: des Elektrons), der sich aus der Beschleunigungsspannung U (100 - 400 kV), der Masse m und der Ladung e bestimmen lässt, nach Auflösung von $e \cdot U = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}\frac{p^2}{m}$ mit der Geschwindigkeit $v = \frac{p}{m}$. Den Linsen eines optischen Mikroskops entsprechen beim Transmissionselektronenmikroskop die Felder von Magnetspulen. Da die Elektronen eine starke Wechselwirkung mit den Elektronenhüllen der Atome eingehen, und von diesen gestreut und gebeugt werden, muss die Beschleunigungsspannung möglichst hoch und die untersuchte Schicht sehr dünn sein, bei schweren Atomen sind dies nur wenige Nanometer. Probenpräparationen und Messungen (TEM+HRTEM⁵) für diese Arbeit wurden von Dr. S. Mi am IMS im Forschungszentrum Jülich durchgeführt.

Eine für die Untersuchung von PZT interessante Weiterentwicklung der Transmissionselektronenmikroskopie ist die Elektronen-Holografie. Hierbei nutzt man neben der Amplitude auch die Phaseninformation eines kohärenten Elektronenstrahls. Dadurch ist es möglich, über die Phasenverschiebung die mikroskopischen elektrischen Dipole von ferroelektrischen Materialien sichtbar zu machen [43].

Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Während beim Transmissionselektronenmikroskop die Elektronen die Probe durchstrahlen, arbeitet das Rasterelektronenmikroskop mit Antwortsignalen aus der Wechselwirkung eines fein gebündelten Elektronenstrahls mit einer Energie von wenigen keV mit der

⁵hochauflösendes TEM

3. Experimentelles

Oberfläche der Probe. Diese Antwortsignale können aus Sekundärelektronen, Augerelektronen, elastisch oder inelastisch rückgestreuten Elektronen oder aus charakteristischer Röntgenstrahlung bestehen. Ein großes Problem dieser Messmethode entsteht bei der Untersuchung von Isolatoren. Diese können sich leicht lokal elektrisch aufladen und das Ergebnis durch die dadurch entstehenden elektrischen Felder verfälschen. Die in dieser Arbeit gezeigten Aufnahmen entstanden an einem Feldemissionsgerät (FE-SEM) DSM 982 Gemini der Firma Zeiss.

Elektrische Charakterisierung

Für die elektrische Charakterisierung werden per Lift-Off- und Sputter-Verfahren Platin-Oberelektroden mit Flächen von 0,005 - 0,125 mm² auf die Schichten aufgebracht, und anschließend die durch das Sputtern entstandenen Schäden durch Nachtempern in 5 - 15 Minuten bei 600 °C unter Sauerstofffluss ausgeheilt. Dadurch entsteht eine Metall-Isolator-Metall-Struktur (MIM-Struktur). Im Falle der polykristallinen Schichten ist die Abfolge von unten nach oben: Iridium-Isolator-Platin und im Falle der epitaktischen Schichten: Strontiumruthenat-Isolator-Platin. In beiden Fällen spricht man von asymmetrischen Elektroden, da die elektrischen Eigenschaften durch die unterschiedlichen Elektrodenmaterialien u.U. polungsabhängig und dadurch nicht symmetrisch zur Nullspannung sind.

Elektrische Kapazitätsanalyse (C-V-Messung)

Mit einer LCR-Messbrücke HP4284A von Hewlett Packard werden die Kapazität C und die dielektrischen Verluste in Form des Verlustfaktors $\tan \delta$ in Abhängigkeit einer Vorspannung U_{Bias} im Bereich von 0 - ± 5 V gemessen. Das Messsignal hat eine Amplitude von 50 mV und eine Frequenz von 10 kHz. Bei dieser Frequenz sind die dielektrischen Verluste gering und die Kapazität hat einen für die Schicht aussagekräftigen und typischen Wert. Aus der Kapazität C lässt sich die Permittivität ϵ_r eines Plattenkondensators berechnen: $\epsilon_r = \frac{C \cdot d}{\epsilon_0 \cdot A}$. Dabei ist d die Dicke der dielektrischen Schicht, ϵ_0 die Permittivität des Vakuums und A die Fläche der Messelektrode. Letztere ist zwar mit einem Radius von bis zu 40 μm recht klein, die Schichtdicke jedoch mit etwa 100 nm um zwei bis drei Größenordnungen kleiner, so dass aus geometrieabhängiger Betrachtung die Kapazitätsformel eines Plattenkondensators benutzt werden kann.

Die Permittivität kann in einen Real- und einen Imaginärteil aufgeteilt werden:
$$\epsilon_r = \text{Re}(\epsilon_r) + j \cdot \text{Im}(\epsilon_r) = \frac{d}{\epsilon_0 \cdot A} \left(C_p + \frac{j}{2\pi f \cdot R_p} \right).$$
Der Imaginärteil beschreibt dabei die Summe aus den rein dielektrischen Verlusten und den Leckstromverlusten. Bildet man den Quotienten von Real- und Imaginärteil, kürzen sich geometrische Größen wie die Dicke der Schicht d heraus und man erhält den Tangens des Verlustwinkels δ : $\tan \delta = \frac{\text{Im}(\epsilon_r)}{\text{Re}(\epsilon_r)} = \frac{1}{2\pi f C_p R_p}$

Bei dickenabhängigen Messungen an dünnen Schichten sieht man oft, dass die Permittivität auch von der Dicke des Dielektrikums abhängt. Dies wird phänomenologisch durch eine niedrige Grenzflächenkapazität einer sehr dünnen Schicht an den Elektroden erklärt (engl.: *dead layer model*, s. [44]). Zur genauen Bestimmung dieser Grenzflächenkapazität müssen Dickenserien hergestellt werden, um sie von der Kapazität der Schicht trennen zu können. In dieser Arbeit wird darauf verzichtet, weil jeweils die verschiedenen polykristallinen und epitaktischen Schichten ähnliche Dicken aufweisen. Hiermit sei darauf hingewiesen, dass die angegebenen Werte der Permittivität Effektivwerte sind.

Ferroelektrische Analyse

Zur Bestimmung der ferroelektrischen Eigenschaften der Schichten wird ein TF Analyzer 2000 der Firma aixACCT System GmbH verwendet. Zur Erfassung der Daten nutzt dieses Gerät die Rückkopplungsmethode (engl.: *feedback method*), realisiert durch einen Strom-Spannungs-Wandler (s. Abb. 3.15). Diese Methode reduziert drastisch den Einfluss parasitärer Kapazitäten und der Rückspannung (engl.: *back voltage*) der Sawyer-Tower-Schaltung und ermöglicht die direkte Hysteresemessung auch bei sehr kleinen Elektrodenflächen (nach [45]).

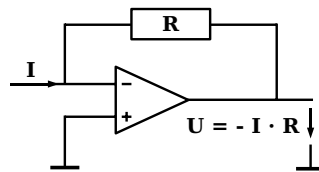


Abbildung 3.15.: Prinzip der Hysteresemessschaltung eines TF Analyzer 2000.

Leckstrommessungen

Bei der Messung des Leckstromes sind ein Spannungsgenerator (hier: Burster Digistant 4462) und ein Elektrometer (hier: Keithley 617) in Reihe mit der Probe geschaltet (s. Abb. 3.16). Von einem PC werden die Geräte gesteuert, bzw. ausgelesen und die Daten gesichert. Die Messung des Leckstromes verläuft so, dass an den Elektroden der Probe als Sprungfunktion eine Gleichspannung angelegt wird und die Stromantwort gemessen wird. Diese fällt zuerst exponentiell ab (Relaxationsstrom) und nähert sich dann einem konstanten Wert (Leckstrom). Dies ist bei den PZT-Schichten nach etwa 1 - 120 Sekunden der Fall. Zu diesem Zeitpunkt wird der Wert des Leckstromes notiert und die Spannung kann für eine weitere Messung verändert werden, so dass die Spannung über die Zeit einer Stufenfunktion folgt. Wartet man stattdessen noch sehr viel länger, steigt der Leckstrom

3. Experimentelles

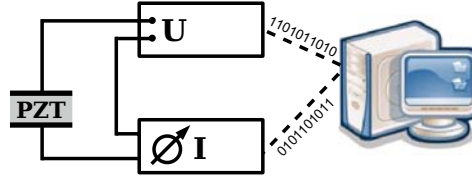


Abbildung 3.16.: Schaltung der Leckstrommessung.

erneut an, weil die Probe degradiert (Degradationsstrom). Die Zeitdauer bis zum Eintreten des Degradationsstromes kann durch eine höhere Spannung oder durch eine höhere Temperatur verkürzt werden. Die verschiedenen Phasen der Leckstrommessung sind in Abbildung 3.17 schematisch dargestellt.

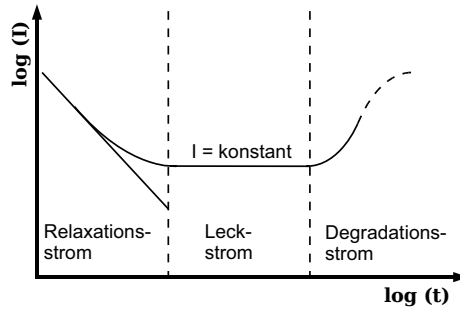


Abbildung 3.17.: Die drei Phasen der Leckstrommessung: Relaxation, konstanter Leckstrom und Degradation, schematisch dargestellt. Beide Achsen sind logarithmisch aufgetragen.

Deutung der Leckstromkurven im Rahmen des Schottky-Modells

Eine Näherung der Leckstromkurven kann man im Grenzfall nicht zu hoher Spannung und nicht zu geringer Temperatur durch Betrachtung der Ströme als Resultat von Schottky-Emission an den Elektroden gewinnen. In der Schottky-Auftragung $\ln(J)$ über $\sqrt{E}$ ergibt sich dann eine Gerade der Form:

$$\ln(J) = \underbrace{\ln(A \cdot T^2) - \frac{e_0 \Phi_B}{k_B T}}_{\text{Ordinatenabschnitt}} + \underbrace{\frac{1}{k_B T} \sqrt{\frac{e_0^3}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{opt}}}}_{\text{Steigung}} \cdot \sqrt{E} \quad (3.3)$$

Dabei ist A eine Konstante, T die Temperatur, e_0 die Elementarladung, Φ_B die Potentialbarrierenhöhe und E das elektrische Feld.

4. Prozessentwicklung

In diesem Abschnitt wird dargelegt, unter welchen Bedingungen man binäre Oxide aus den Prekursoren wachsen kann und welche strukturellen Eigenschaften die Schichten binärer Oxide haben. Zusätzlich wird darauf eingegangen, welche Unterschiede sich durch das Wachstum der Oxide innerhalb mehrkomponentiger Systeme ergeben.

4.1. Charakterisierung der Prekursoren anhand ihrer binären Oxide

Von sechs verschiedenen Prekursoren wurden die binären Oxide bei variierender Verdampfer- und Suszeptortemperatur (220 - 240 °C, bzw. 500 - 700 °C) gewachsen, die Schichtdicke per Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) und die Kristallinität durch Röntgenbeugungsmessungen (XRD) kontrolliert. Die Standardprozessparameter sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Für die erhaltenen Ergebnisse gilt: Eine hohe Aktivierungsenergie erfordert eine sehr gute Temperaturkontrolle, da die Wachstumsrate dann stark von der Temperatur abhängt. Die Kristallinität der binären Oxide steht zwar in keinem *direkten* Zusammenhang mit der Kristallinität der Perowskite, dennoch ist prinzipiell eine möglichst tiefe Kristallisationstemperatur der Oxide wünschenswert.

4.1.1. Variation der Prozessparameter

Einfluss der Verdampfertemperatur

Die Abscheiderate der hier untersuchten Prekursoren ist für Verdampfertemperaturen zwischen 220 und 240 °C nahezu gleich. Unterhalb von 210 °C ist die Wachstumsrate stark reduziert. Deshalb wurden die Wachstumsstudien bzgl. der Suszeptortemperatur bei einer Verdampfertemperatur von 220 bis 240 °C durchgeführt.

Einfluss des Druckes

Bei gleichbleibendem Gasfluss bewirkt ein höherer Druck eine erniedrigte Gasgeschwindigkeit. Dadurch verschiebt sich der örtliche Schwerpunkt der Abscheidung in Richtung Verdampfer. Gleichzeitig erhöht sich die örtliche Inhomogenität der Abscheidung entlang

4. Prozessentwicklung

Suszeptortemperatur	500 - 700 °C
Verdampfertemperatur	220 - 240 °C
Druck im Reaktor	2 mbar
O ₂ / N ₂ O Flussrate	100 / 100 sccm
alternativ: O ₂ Flussrate	200 sccm
Trärgasflussrate	Ar 200 sccm
Deckenspülung	Ar 150 sccm
Einspeisefrequenz	1 Hz
Ventilöffnungszeit	1,4 ms
Pulszahl	360

Tabelle 4.1.: MOCVD Standard-Prozessparameter für das Wachstum binärer Oxiddünnschichten. *sccm: Standard cm³ pro Minute*

des Suszeptors. Am vorderen Ende wird mehr abgeschieden als am hinteren Ende. Ist dieser Effekt zu groß, zeigt die Abscheiderate einen exponentiellen Abfall entlang der Wegstrecke. Dann verringert sich auch die Schichtdicke auf dem Wafer, der sich in der Mitte des Suszeptors befindet.

Durch einen erhöhten Druck verringert sich definitionsgemäß die mittlere freie Weglänge der Moleküle (Prekursoren, Lösungsmittel und Sauerstoff) und Atome (Ar).

$$\lambda = \frac{k_B T}{\pi \sqrt{2} p d^2} \quad (4.1)$$

Die mittlere freie Weglänge λ hängt ab von der Temperatur T , dem Gasdruck p und dem Radius der Moleküle d . Die Wahrscheinlichkeit einer Gasphasenreaktion von Prekursor und Lösungsmittel sowie Prekursor und Sauerstoff erhöht sich. Idealerweise reagiert der Prekursor nicht mit dem Lösungsmittel und die Reaktion mit dem Sauerstoff findet erst auf dem Wafer statt. Gasphasenreaktionen verringern somit die Effizienz der Abscheidung, definiert durch den Quotienten aus abgeschiedenem zu eingespeistem Prekursor.

Mit der Erhöhung des Drucks steigt die Dichte ρ des Gases an. Übersteigt die Reynolds-Zahl

$$\text{Re} = \frac{\rho v L}{\eta}, \quad (4.2)$$

welche linear von der Dichte abhängt, den Wert von 100, besteht die Gefahr von turbulenten Strömungen. Diese führen zu inhomogenem Wachstum. v bezeichnet in der Formel die charakteristische Geschwindigkeit, η die charakteristische dynamische Viskosität und L die charakteristische Länge. In den hier durchgeführten Prozessreihen konnten Drücke bis hinunter zu 1,5 mbar erreicht werden. Die so hergestellten Schichten zeigten keine signifikanten Unterschiede zu Schichten, die bei dem vom Reaktorhersteller empfohlenen

4.1. Charakterisierung der Prekursoren anhand ihrer binären Oxide

Druck von 2 mbar produziert wurden, deshalb wurden 2 mbar als Standarddruck festgelegt.

Einfluss der Gasflüsse

Bei gleichbleibendem Druck und gleichbleibender Temperatur ist die Gasgeschwindigkeit proportional zum Gasfluss. Die Reynolds-Zahl hängt linear von der Geschwindigkeit ab, d.h. mit zunehmender Geschwindigkeit steigt die Wahrscheinlichkeit turbulenter Strömung. In der MOCVD-Anlage '1806' lassen sich die Gasflüsse von Trägergas, *ceiling purge* und Prozessgas getrennt regeln und darüber lässt sich der jeweilige Partialdruck einstellen. Zur kohlenstofffreien Abscheidung der β -Diketonate soll der Sauerstoffpartialdruck möglichst hoch sein (vgl. Abschnitt 3.1.2). Die Gasflüsse unterliegen der Beschränkung der Pumpleistung der Vakuumpumpe. Will man den Prozessdruck bei 2 mbar halten, können die Gasflüsse nicht beliebig hoch sein. Sie dürfen bei der benutzten Pumpe der Firma Leybold (Abb. 3.5(b)) insgesamt nicht höher als ca. 1000 sccm sein.

Einfluss der Suszeptortemperatur

Die Suszeptortemperatur hat den offensichtlichsten Einfluss auf das Schichtwachstum. Sie bestimmt die Gibbssche freie Energie (Formel 2.2) und die Wachstumsrate (Formel 2.3) aus Abschnitt 2.1.3. Die Suszeptortemperatur liefert die nötige thermische Energie für die Zersetzung des Prekursors auf der Substratoberfläche und für die Oberflächendiffusion und den Einbau des Metallatoms. Oft hängt auch die Kristallorientierung und -struktur von ihr ab. Zur Charakterisierung der Prekursoren werden im folgenden Wachstumsstudien bei variierender Suszeptortemperatur durchgeführt.

4.1.2. TiO_2 -Dünnschichten aus $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{DPM})_2$ 0,1 mol/l in Butylacetat

Variation der Suszeptortemperatur

Das Wachstum von TiO_2 -Dünnschichten mit diesem Prekursor zeigt eine hohe Reproduzierbarkeit. Dies sieht man anhand zweier unabhängiger Serien, die vor und nach einer Komplettreinigung der Anlage durchgeführt wurden. Die Werte zeigen eine gute Übereinstimmung (s. Abb. 4.1). Die Wachstumsrate des Prekursors ist recht hoch. Die Schichtdicke beträgt bei den Standard-Prozessparametern aus Tabelle 4.1 bei 700 °C etwa 110 nm für 360 Pulse bei je 1,4 ms Ventilöffnungszeit. Die Aktivierungsenergie des stark temperaturabhängigen Wachstumsprozesses beträgt 1,3 eV. Oberhalb von 650 °C beginnt bei diesem Prekursor der diffusionslimitierte Wachstumsbereich, wie die Abweichung von der Geraden bei 700 °C in Abbildung 4.1 zeigt.

4. Prozessentwicklung

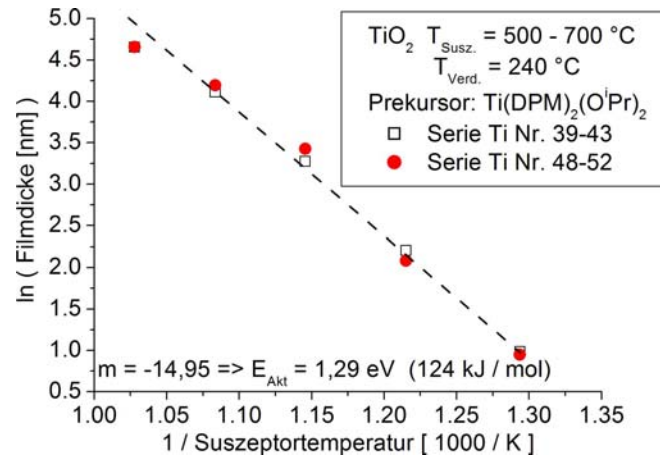


Abbildung 4.1.: Arrhenius-Auftragung der Dicke von TiO_2 -Schichten aus dem Prekursor $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{DPM})_2$ 0,1 mol/l in Butylacetat. Die Oxidationsgase waren jeweils 100 sccm O_2 und N_2O , die Verdampfertemperatur betrug $240 \text{ }^\circ\text{C}$.

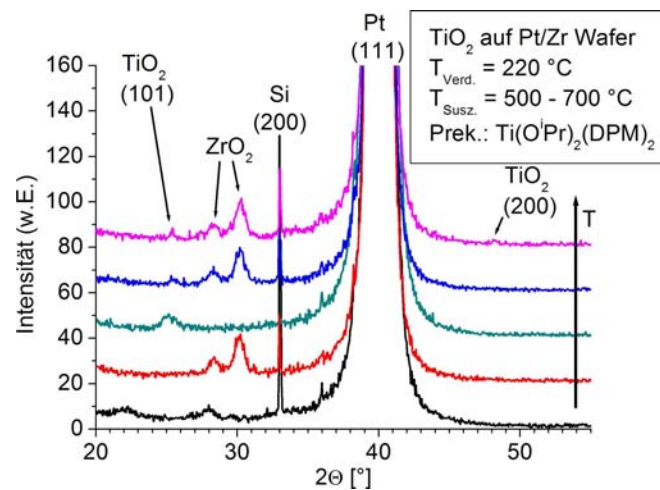


Abbildung 4.2.: Röntgenbeugungsdiagramme von TiO_2 -Dünnschichten aus dem Prekursor $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{DPM})_2$, gewachsen bei $500, 550, 600, 650$ und $700 \text{ }^\circ\text{C}$ (von unten nach oben). Die bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ gewachsene Schicht zeigt einen (101)-Reflex und einen (200)-Reflex. Noch stärker sind zwei Reflexe der ZrO_2 -Haftschicht. Außerdem sind die Substratpeaks Si (200) und Pt (111) zu sehen. Die Verdampfertemperatur betrug $220 \text{ }^\circ\text{C}$.

Kristallisationsverhalten

Bei 700 °C zeigt die abgeschiedene TiO₂-Dünnschicht Röntgenreflexe der kristallinen Anatas-Phase (s. Abb. 4.2, Ref.: JCPDS Nr. 21-1272). Diese Reflexe sind jedoch schwächer als jene der gesputterten und bei hoher Temperatur ausgeheilten ZrO₂-Haftschicht des Substrates (Pt/ZrO₂/SiO₂/Si) von zehn Nanometern Dicke.

4.1.3. ZrO₂-Dünnschichten aus Zr(DPM)₄ 0,1 mol/l in Butylacetat

Variation der Suszeptortemperatur

Die Wachstumsrate dieses Zr-Prekursors ist deutlich niedriger als die des Ti-Prekursors. Die Standard-Prozessparameter aus Tabelle 4.1 ergaben für 360 Pulse bei je 1,4 ms Ventilöffnungszeit bei 700 °C etwa 25 nm Schichtdicke. Die Aktivierungsenergie beträgt 1,44 eV. Zu ihrer Berechnung konnten Werte bis hoch zu 700 °C benutzt werden, d.h. der kinetisch limitierte Wachstumsbereich reicht sehr hoch (s. Abb. 4.3). Als Substrate dienten Wafer mit der Schichtfolge Pt/TiO₂/SiO₂/Si.

Kristallisationsverhalten

Beginnend bei einer Temperatur von 550 °C zeigen ZrO₂-Dünnschichten aus dem Prekursor Zr(DPM)₄ einen breiten (111)-Röntgenreflex, der einer kristallinen Phase von ZrO₂ zugeordnet werden kann (s. Abb. 4.4, Ref.: JCPDS Nr. 27-0997). Außer den ZrO₂- und Substratreflexen sind keine weiteren Peaks zu erkennen.

4.1.4. ZrO₂-Dünnschichten aus Zr(IBPM)₄ 0,1 mol/l in Butylacetat

Variation der Suszeptortemperatur

Die Aktivierungsenergie dieses Prekursors hat einen Wert von 0,93 eV und ist damit geringer als der Wert des Zr(DPM)₄-Prekursors. Die Temperaturabhängigkeit des Wachstums mit diesem Prekursor ist also niedriger als im Falle von Zr(DPM)₄. Gleichzeitig ist die Wachstumsrate des Zr(IBPM)₄-Prekursors eineinhalb mal höher als die von Zr(DPM)₄ (vgl. Abb. 4.5). Dies liegt daran, dass der Zr(IBPM)₄-Prekursor einen höheren Dampfdruck besitzt (vgl. höhere Verdampfungsrate in Abb. 3.6). Als Substrate für diese Evaluationsserie dienten Wafer mit der Schichtfolge Pt/TiO₂/SiO₂/Si.

Kristallisationsverhalten

Beginnend bei einer Temperatur von 600 °C zeigen ZrO₂-Dünnschichten aus dem Prekursor Zr(IBPM)₄ einen breiten (111)-Röntgenreflex, der einer kristallinen Phase (s. Abb. 4.6)

4. Prozessentwicklung

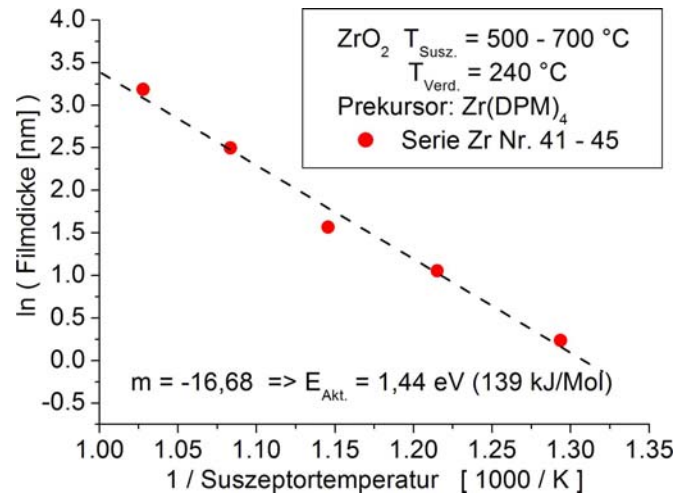


Abbildung 4.3.: Arrhenius-Auftragung der Dicke von ZrO_2 -Schichten aus dem Prekursor Zr(DPM)_4 0,1 mol/l in Butylacetat. Die Oxidationsgase waren jeweils 100 sccm O_2 und N_2O , die Verdampfertemperatur betrug $240 \text{ }^\circ\text{C}$.

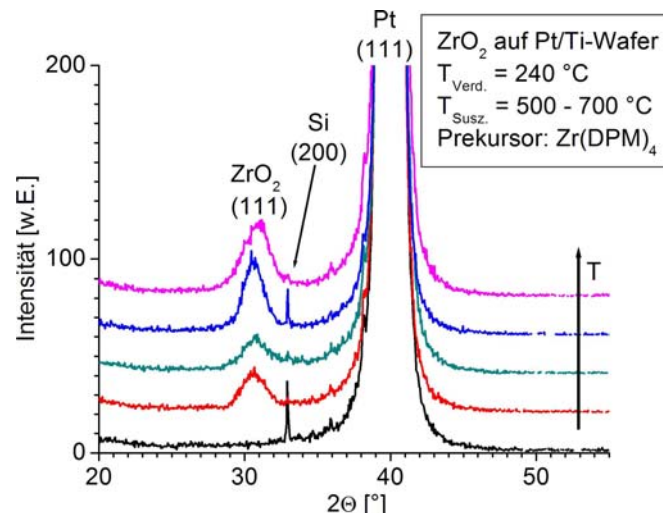


Abbildung 4.4.: Röntgenbeugungsdiagramme von ZrO_2 -Dünnschichten aus dem Prekursor Zr(DPM)_4 bei 500 , 550 , 600 , 650 und $700 \text{ }^\circ\text{C}$ (von unten nach oben). Außerdem sind die Substratpeaks Si (200) und Pt (111) zu sehen. Die Verdampfertemperatur betrug $240 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.1. Charakterisierung der Prekursoren anhand ihrer binären Oxide

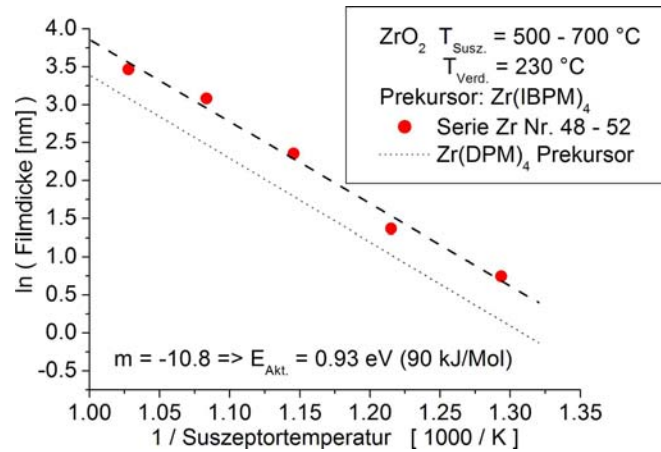


Abbildung 4.5.: Arrhenius-Auftragung der Dicke von ZrO_2 -Schichten aus dem Prekursor Zr(IBM)_4 0,1 mol/l in Butylacetat. Die Oxidationsgase waren jeweils 100 sc-cm O_2 und N_2O , die Verdampfertemperatur betrug 230°C . Als gepunktete Linie sind zum Vergleich die Werte von Zr(DPM)_4 eingetragen.

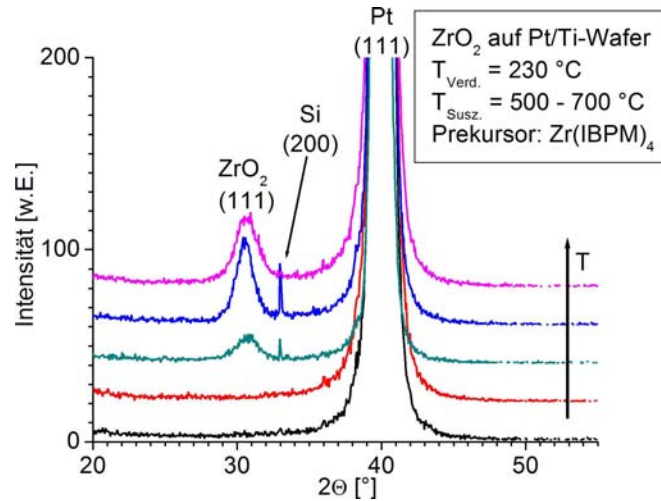


Abbildung 4.6.: Röntgenbeugungsdiagramme von ZrO_2 -Dünnschichten aus dem Prekursor Zr(IBM)_4 bei $500, 550, 600, 650$ und 700°C (von unten nach oben). Außerdem sind die Substratpeaks Si (200) und Pt (111) zu sehen. Die Verdampfertemperatur betrug 230°C .

4. Prozessentwicklung

zugeordnet werden kann. Im Vergleich dazu zeigt $\text{Zr}(\text{DPM})_4$ auch bei 550 °C einen Röntgenbeugungspeak. Auch bei Verwendung von $\text{Zr}(\text{IBPM})_4$ zur Herstellung von ZrO_2 sieht man keine Reflexe außer jenen von Substrat und ZrO_2 .

4.1.5. PbO-Dünnschichten aus $\text{Pb}(\text{TMOD})_2$ 0,1 mol/l in Butylacetat

Variation der Suszeptortemperatur

Die Aktivierungsenergie dieses Bleiprekursors hat einen Wert von 0,73 eV (s. Abb. 4.7). Zu ihrer Berechnung wurde der Schichtdickenwert bei 650 °C nicht herangezogen, da er offensichtlich von der linearen Geradenanpassung nach oben abweicht. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass der Bleigehalt der Anlage bei der Herstellung dieser letzten Schicht der Serie zu hoch war und somit Blei von den Wänden des Reaktors desorbiert ist und ebenfalls auf dem Wafer abgeschieden wurde. Dadurch ergibt sich eine gemessen am eingespeisten Prekursor zu hohe Schichtdicke. Als Substrate dienten auch hier Wafer mit der Schichtfolge Pt/TiO₂/SiO₂/Si.

Kristallisationsverhalten

Beginnend bei einer Temperatur von 550 °C zeigen PbO-Dünnschichten auf Platinsubstrat kristalline Phasen einer Blei-Platin-Legierung (s. Abb. 4.8, Ref.: JCPDS Nr. 06-0574). α -PbO-(002)-Reflexe (Ref.: JCPDS Nr. 35-1482) zeigen die Schichten bereits ab 500 °C. Ab 650 °C ist noch eine orthorhombische PbO-Phase der Orientierung (002) (Ref.: JCPDS Nr. 05-0570) zu sehen, welche den α -PbO-(002)-Reflex verkleinert, da weniger Volumen für Körner dieser Phase zur Verfügung steht. Der α -Bleioxid-Peak ist bei 600 °C am stärksten zu sehen, da sich bei 650 °C auch die orthorhombische Phase bildet.

4.1.6. PbO-Dünnschichten aus $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ 0,1 mol/l in Butylacetat

Variation der Suszeptortemperatur

Die Aktivierungsenergie des Bleiprekursors mit den kürzeren Liganden (als $\text{Pb}(\text{TMOD})_4$) hat einen Wert von 0,6 eV (s. Abb. 4.9). Zu ihrer Berechnung konnten nur die Werte von 550 °C bis 650 °C benutzt werden, da nur diese in der Arrhenius-Auftragung auf einer Geraden liegen. Bei 700 °C beginnt für diesen Prekursor der diffusionslimitierte Wachstumsbereich. Der überhöhte Wert für die Dicke bei 500 °C ist wahrscheinlich auf einen außergewöhnlich hohen Bleigehalt im Liner zurückzuführen, bei hohen Temperaturen reduziert das erneute Abdampfen des Bleis die effektive Wachstumsrate. Denn vor dieser Abscheidung hatte ein Bleiprekursorflaschenwechsel stattgefunden. Dabei werden viele Pulse Blei injiziert, damit die Prekursorzufuhr vollständig gefüllt wird. Dadurch

4.1. Charakterisierung der Prekursoren anhand ihrer binären Oxide

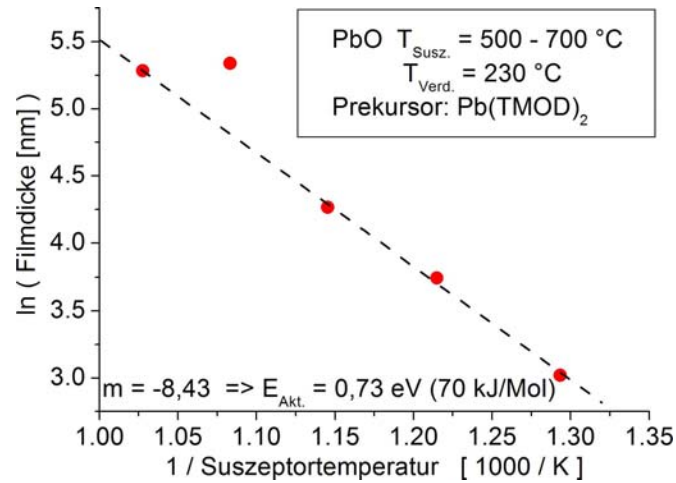


Abbildung 4.7.: Arrhenius-Auftragung der Dicke von PbO-Schichten aus dem Prekursor Pb(TMODO)_2 0,1 mol/l in Butylacetat. Die Oxidationsgase waren jeweils 100 sccm O_2 und N_2O , die Verdampfertemperatur betrug $230 \text{ }^\circ\text{C}$.

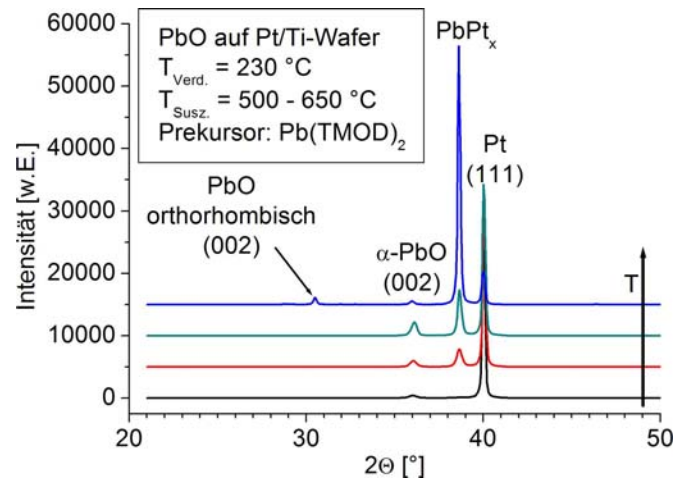


Abbildung 4.8.: Röntgenbeugungsdiagramme von PbO-Dünnschichten aus dem Prekursor Pb(TMODO)_2 bei 500, 550, 600 und $650 \text{ }^\circ\text{C}$ (von unten nach oben). Außerdem ist auch der Substratpeak Pt (111) zu sehen. Die Verdampfertemperatur betrug $230 \text{ }^\circ\text{C}$.

4. Prozessentwicklung

bleibt aber auch viel Blei im Liner zurück. Dies beeinflusst zumindest die nachfolgende Schicht, wie hier zu sehen ist.

Kristallisationsverhalten

Ab einer Temperatur von 500 °C zeigen PbO-Dünnschichten aus dem Prekursor $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ einen (002)-Röntgenreflex (Ref.: JCPDS Nr. 35-1482) der kristallinen α -PbO-Phase (s. Abb. 4.10). Mit steigender Temperatur wird dieser Röntgenreflex aufgrund von höherer Schichtdicke und größerer Korngröße gleichförmig stärker. Auf dem Platinsubstrat bildet sich hier ebenfalls eine Blei-Platin-Legierung, welche die gleiche Temperaturabhängigkeit zeigt wie das Bleioxid. Der $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ -Prekursor wurde nachfolgend zur Herstellung von PZT ausgewählt, da er eine geringere Aktivierungsenergie besitzt als $\text{Pb}(\text{TMOD})_2$ und dadurch die Temperaturabhängigkeit kleiner ist. Außerdem zeigt das Röntgenbeugungsdiagramm ein stabileres Kristallisationsverhalten und keine orthorhombische Nebenphase, die das Wachstum der Hauptphase hemmt.

4.1.7. BaO-Dünnschichten aus $\text{Ba}(\text{DPM})_2$ 0,1 mol/l in Butylacetat

Variation der Suszeptortemperatur

Die BaO-Schichten zu dieser Messreihe wurden auf Wafern der Schichtfolge Ir/TiO₂/SiO₂/Si (s. Abschnitt 3.1.3) hergestellt. Die Aktivierungsenergie dieses Prekursors hat im kinetisch limitierten Bereich einen Wert von 0,43 eV. In Abb. 4.11 sieht man deutlich, dass bei ca. 590 °C ein Übergang vom kinetisch limitierten Wachstumsbereich in den diffusionslimitierten Bereich stattfindet.

Kristallisationsverhalten

Schon bei einer Temperatur von 500 °C zeigen BaO-Dünnschichten aus dem Prekursor $\text{Ba}(\text{DPM})_2$ einen deutlichen (111)-Röntgenreflex (Ref.: JCPDS Nr. 22-1056) der einer kristallinen BaO-Phase zugeordnet werden kann. Die Höhe dieses Reflexes schwankt unregelmäßig über der Temperatur und korreliert tendenziell mit der Höhe des Ir(111)-Reflexes, was auf eine ungleichmäßige Kristallqualität des Iridiums des Substrats hindeutet.

4.1. Charakterisierung der Prekursoren anhand ihrer binären Oxide

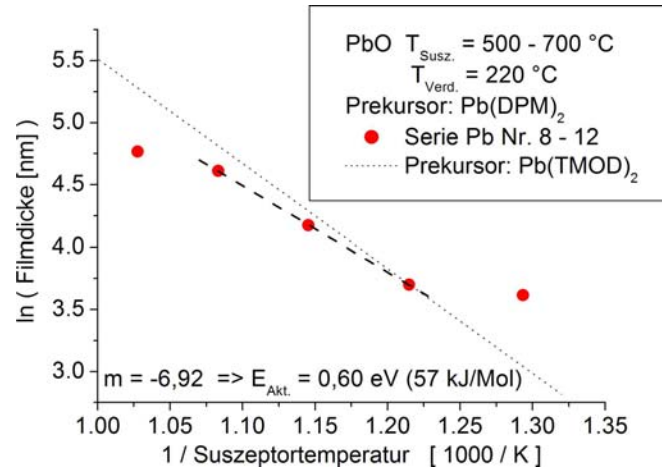


Abbildung 4.9.: Arrhenius-Auftragung der Dichte von PbO-Schichten aus dem Precursor Pb(DPM)_2 0,1 mol/l in Butylacetat. Das Oxidationsgas war 200 sccm O_2 , die Verdampfertemperatur betrug $220 \text{ }^\circ\text{C}$. Als gepunktete Linie sind zum Vergleich die Werte von Pb(TMODO)_2 eingetragen.

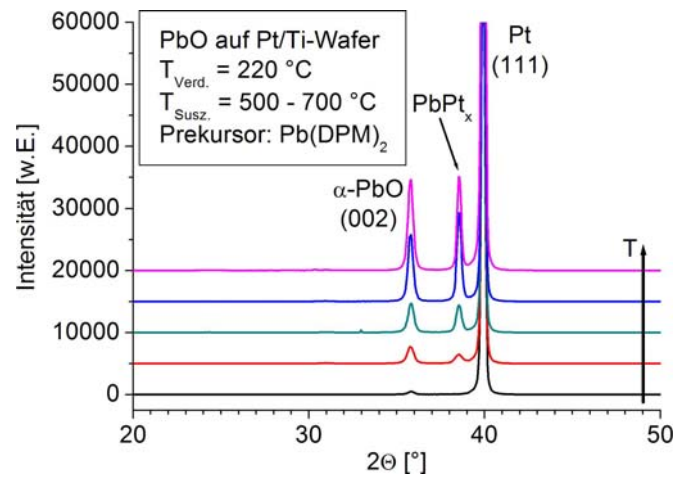


Abbildung 4.10.: Röntgenbeugungsdiagramme von PbO-Dünnschichten aus dem Precursor Pb(DPM)_2 bei $500, 550, 600, 650$ und $700 \text{ }^\circ\text{C}$ (von unten nach oben). Außerdem sind die Substratpeaks Si (200) und Pt (111) zu sehen. Die Verdampfertemperatur betrug $220 \text{ }^\circ\text{C}$.

4. Prozessentwicklung

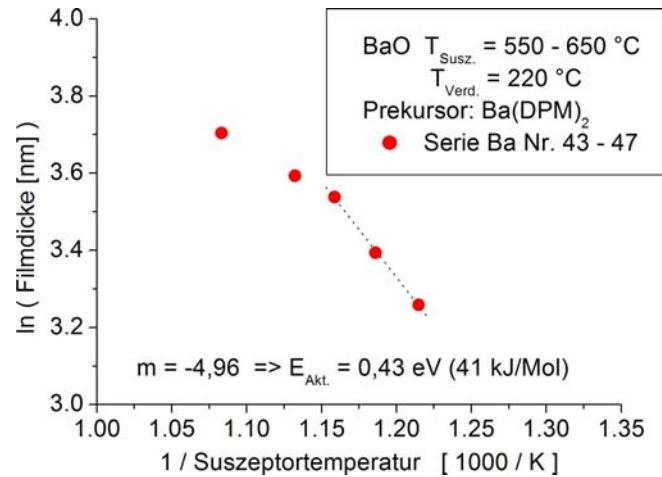


Abbildung 4.11.: Arrhenius-Auftragung der Dicke von BaO-Schichten aus dem Prekursor Ba(DPM)_2 0,1 mol/l in Butylacetat. Das Oxidationsgas war 200 sccm O_2 , die Verdampfertemperatur betrug 220 $^\circ\text{C}$.

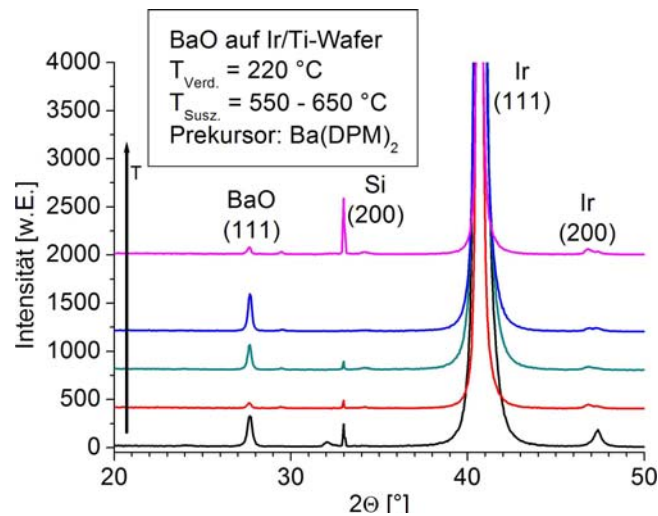


Abbildung 4.12.: Röntgenbeugungsdiagramme von BaO-Dünnschichten aus dem Prekursor Ba(DPM)_2 bei 550, 570, 590, 610 und 650 $^\circ\text{C}$ (von unten nach oben). Außerdem sind die Substratpeaks Si (200), Ir (111) und Ir(200) zu sehen. Die Verdampfertemperatur betrug 220 $^\circ\text{C}$.

4.2. Wechselwirkung der Prekursoren bei Abscheidung mehrkomponentiger Schichten

Wachstum von ZrO_2 aus $\text{Zr}(\text{IBPM})_4$ in einem bleihaltigem Reaktor

Abbildung 4.13 zeigt die Effizienz, definiert als Anzahl der Mole pro Fläche geteilt durch die Gesamtöffnungszeit des Injektors, des Prekursors $\text{Zr}(\text{IBPM})_4$ einerseits beim Wachstum im binären Oxid ZrO_2 und andererseits beim Wachstum in PZT, aufgetragen über der Temperatur. Die Streuung der Effizienz in PZT ist größer als im binären Oxid, aber auch die Effizienz selber ist in PZT viel höher als in ZrO_2 . Bei 600 °C ist die Effizienz des Zirkons in PZT etwa fünfmal so hoch wie im binären Oxid. Dies liegt primär an der Bleihaltigkeit des Reaktors, wie auch Abbildung 4.14 eindeutig belegt. Durch die hohe Effizienz dieses Zr-Prekursors in Bleiatmosphäre verringert sich auch die Menge des zugeführten Lösungsmittels, welches für den Prozess nicht benötigt wird und ihn u.U. stört. Im Falle von $\text{Zr}(\text{DPM})_4$ gelangt erheblich mehr Lösungsmittel in die Anlage, um denselben Zr- Gehalt der Schicht zu erreichen.

Abbildung 4.14 zeigt eine Auftragung der Schichtdicken von ZrO_2 aus dem Prekursor $\text{Zr}(\text{IBPM})_4$ bei verschiedenen Temperaturen. Vor diesen Versuchen wurden in der Anlage PZT-Schichten hergestellt. Für die ersten vier Schichten wurden auch die Flächenbelegungen von Pb in das Diagramm eingetragen. Diese vier Schichten sind alle bei 550 °C gewachsen worden und zeigen einen Abfall der Dicke von Probe zu Probe. Durch den bleihaltigen Reaktor aus der vorher stattgefundenen PZT-Deposition ist die erste Schicht bei 550 °C etwa genauso dick wie die letzte Schicht, die bei 650 °C, also bei einer viel höheren Temperatur, aber mit viel weniger Blei im Reaktor, gewachsen wurde. Mit dem temperaturbedingten Abdampfen von Blei aus dem Reaktor lässt der Effekt erhöhter Prekurreffizienz durch die bleihaltige Atmosphäre nach und die Schichtdicken werden geringer. Die vierte Schicht hat bei absolut identischen Prozessparametern nicht einmal ein Fünftel der Dicke der ersten Schicht, dies zeigt eine fünfmal so hohe Effizienz alleine durch die Anwesenheit von Blei im Reaktor. Die letzten drei Schichten zeigen einen kinetisch bedingten Anstieg der Schichtdicke mit der Temperatur.

Wachstumseffizienz von $\text{Zr}(\text{IBPM})_4$ in PBZT und ZrO_2

In Abbildung 4.15 werden die Effizienzen von $\text{Zr}(\text{IBPM})_4$ beim Wachstum als binäres Oxid und in PBZT über der Temperatur aufgetragen. In Abbildung 4.13 wurde eine ähnliche Auftragung gezeigt, mit dem Unterschied, dass dort die Effizienz des Prekursors in PZT und hier die Effizienz in PBZT dargestellt wird. Durch die Zugabe von Ba zu PZT ändert sich an der in Abschnitt 4.2 getroffenen Aussage nicht viel. Die Effizienz von $\text{Zr}(\text{IBPM})_4$ ist in PBZT bedeutend höher als beim Wachstum von ZrO_2 (s. auch [46]). In beiden

4. Prozessentwicklung

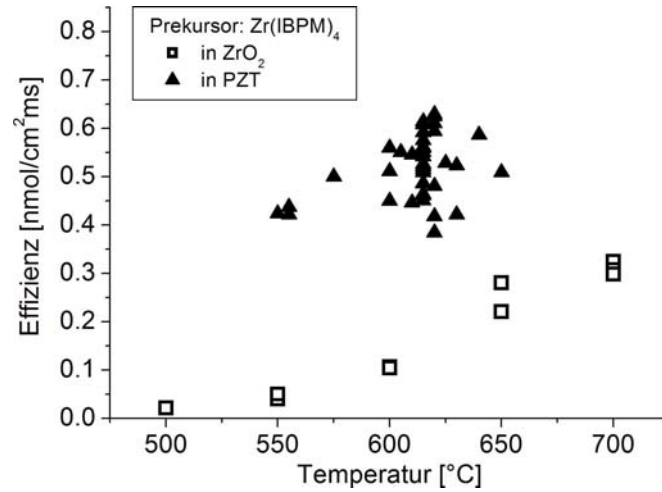


Abbildung 4.13.: Auftragung der Effizienz von $\text{Zr}(\text{IBM})_4$ beim Wachstum in ZrO_2 und PZT gegen die Temperatur. Die Effizienz ist hier definiert als Anzahl der Mole in der Dünnschicht pro Fläche (nmol/cm^2) geteilt durch Anzahl der Einspeisepulse und der zugehörigen Ventilöffnungszeit (ms).

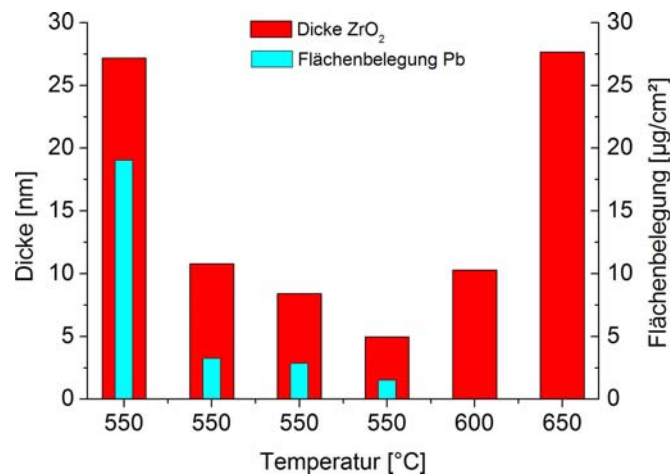


Abbildung 4.14.: Auftragung der Dicken von ZrO_2 -Schichten und der Flächenbelegung von Pb in den ersten vier Schichten nach Deposition von PZT-Schichten bei verschiedenen Temperaturen. Die ersten vier Schichten sind alle bei 550 °C gewachsen worden und zeigen einen Abfall der Dicke von Probe zu Probe. Die letzten drei Schichten zeigen einen Anstieg der Dicke mit der Temperatur.

4.2. Wechselwirkung der Prekursoren bei Abscheidung mehrkomponentiger Schichten

Fällen (PZT und PBZT) liegt die mittlere Effizienz bei 650 °C Suszeptortemperatur bei Werten um die $0,55 \frac{\text{nmol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{ms}}$. Die Streuung der Effizienzwerte ist beim Wachstum in PBZT höher als in PZT.

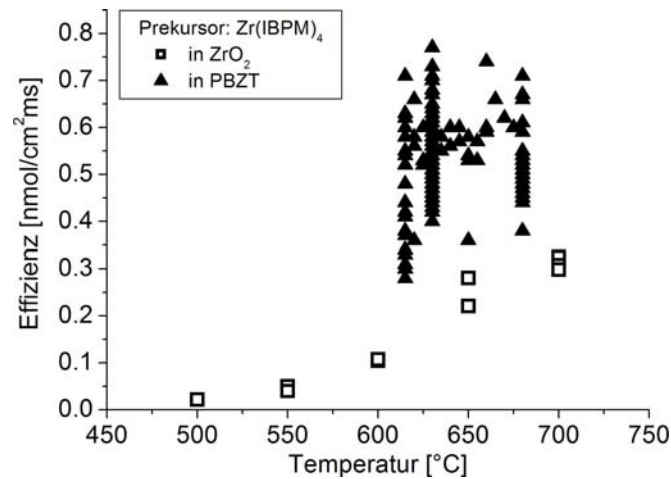


Abbildung 4.15.: Auftragung der Effizienz in $\frac{\text{nmol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{ms}}$ von Zr(IBM)_4 beim Wachstum in ZrO_2 und PBZT gegen die Temperatur.

Wachstumseffizienz von Pb(DPM)_2 in PBZT und PbO

In Abbildung 4.16 wird die Effizienz vom Precursor Pb(DPM)_2 beim Wachstum in PbO einerseits und andererseits bei Verwendung in PBZT gegen die Temperatur aufgetragen. Es fällt auf, dass die Daten der Effizienz des Precursors in PBZT eine sehr große Streuung besitzen. Dies liegt daran, dass der Zeitraum der Datengewinnung viel größer ist als bei der Gewinnung der Daten des binären Oxids. In der Regel werden die Oxiddaten mit einem neuen Injektor gewonnen. Die Injektoren unterliegen durch die Benutzung einem gewissen Alterungsprozess, dadurch ist die Durchflussmenge des Precursors bei einer bestimmten Öffnungszeit zeitlich nicht konstant. Ein Tausch des Injektors führt ebenfalls zu einer veränderten Effizienz, da die Durchflussmenge bei gleicher Öffnungszeit von Injektor zu Injektor variiert. Auch der Precursor kann in den Flaschen altern, es wird empfohlen, die Lösung innerhalb von 6 Monaten zu verbrauchen (*shelf life*). Ebenso wird in den Berechnungen von einer Linearität von Durchflussmenge und Öffnungszeit ausgegangen, dies ist sicherlich nicht exakt. Hinzu kommt auch noch, dass sich die Precursoren in ihrer Effizienz gegenseitig beeinflussen, wie in diesem Abschnitt gezeigt werden soll. Das heißt auch, dass eine Erhöhung der Einspeisung des einen Precursors eine Veränderung der

4. Prozessentwicklung

anderen Prekursoren bewirken kann. Speziell bei Pb-Prekursoren sind unmittelbar vorher erfolgte Abscheidungen wegen des Wiederabdampfens des Bleis von den Reaktorwänden ein wichtiger Faktor. Im Extremfall erhält man auch ohne Einspeisung von Blei einen signifikanten Bleianteil in der Schicht. In der genutzten Darstellung der Effizienz werden exakt gleiche Werte bei der gleichen Temperatur nur als ein Datenpunkt dargestellt, voneinander verschiedene Werte sind deshalb überrepräsentiert. Alle diese Effekte tragen dazu bei, dass die Effizienzdaten aus PBZT eine auffallend große Streuung besitzen.

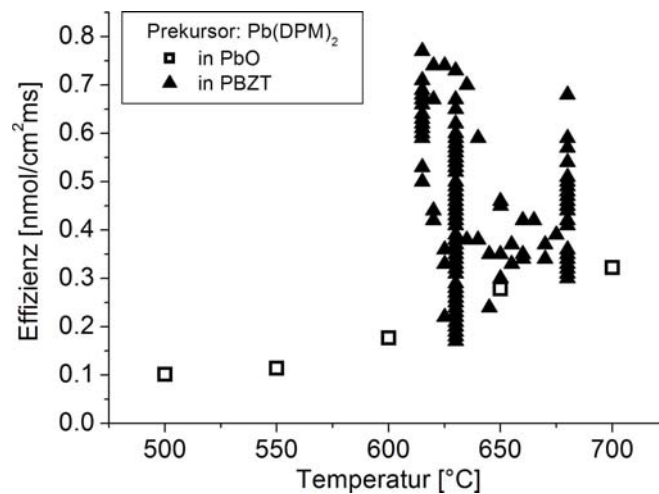


Abbildung 4.16.: Auftragung der Effizienz von Pb(DPM)_2 beim Wachstum in PbO und PBZT gegen die Temperatur. Die Effizienz hat hier die Einheit $\frac{\text{nmol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{ms}}$.

Neben der größeren Streuung der Effizienz des Prekursors in PBZT liegt auch die mittlere Effizienz des Prekursors bei allen Temperaturen oberhalb der Effizienz im binären Oxid PbO. Dies könnte daran liegen, dass die physikalischen Adhäsions- und chemischen Bindungskräfte im Mehrkomponentensystem stärker sind und dadurch das erneute Abdampfen des Bleis verringern.

Wachstumseffizienz von Ba(DPM)_2 in PBZT und BaO

In Abbildung 4.17 sieht man die Auftragung der Effizienz in $\frac{\text{nmol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{ms}}$ vom Prekursor Ba(DPM)_2 beim Wachstum in BaO und PBZT gegenüber der Temperatur. Im binären Oxid zeigt die Effizienz bei hohen Temperaturen eine Sättigung (vgl. Abb. 4.11), die Effizienz in PBZT sinkt sogar oberhalb von 650 °C. Bei 650 °C befindet sich der Prozess im transportlimitierten Bereich, hinzu kommt eine Desorption des Bariums aufgrund seiner Flüchtigkeit bei hohen Temperaturen. Dies führt insgesamt sogar zu der genannten Verrin-

4.2. Wechselwirkung der Prekursoren bei Abscheidung mehrkomponentiger Schichten

gerung der Prekureffizienz oberhalb von 650 °C. Die höchste Effizienz zeigt Ba(DPM)₂ bei 625 °C im mehrkomponentigen System PBZT.

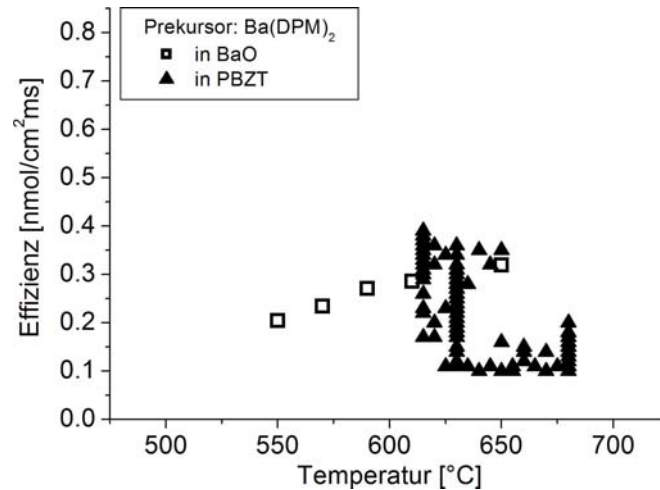


Abbildung 4.17.: Auftragung der Effizienz in $\frac{\text{nmol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{ms}}$ von Ba(DPM)₂ beim Wachstum in BaO und PBZT gegen die Temperatur.

Störungsresistentes Wachstum von TiO₂ aus Ti(OⁱPr)₂(DPM)₂

In Abbildung 4.1 sieht man zwei Wachstumsserien von TiO₂ aus Ti(OⁱPr)₂(DPM)₂, die eine sehr gute Übereinstimmung zeigen, obwohl während einer Serie durch einen Anlagen-defekt auch BaO abgeschieden wurde. Dies verdeutlicht, dass die Abscheidung von TiO₂ aus Ti(OⁱPr)₂(DPM)₂ nicht vom gleichzeitigen Wachstum von BaO beeinflusst wird.

Wachstumseffizienz von Ti(OⁱPr)₂(DPM)₂ in PBZT und TiO₂

In Abbildung 4.18 werden die Effizienzen von Ti(OⁱPr)₂(DPM)₂ bei der Herstellung seines binären Oxids TiO₂ und dem Mehrkomponentensystem PBZT in Abhängigkeit von der Temperatur gegenübergestellt. Im Gegensatz zu den anderen Prekursoren, die in den Abbildungen 4.13, 4.16, 4.17 und 4.15 dargestellt werden, zeigt der Titanprekursor in PBZT eine niedrigere Effizienz als in seinem binären Oxid TiO₂. Nur einzelne Datenpunkte reichen an die TiO₂-Kurve heran, die durchschnittliche Effizienz ist in PBZT deutlich geringer als in TiO₂. Dies bedeutet, dass das Ti daran gehindert wird, sich in PBZT einzubauen. Da Ti und Zr sich beide auf dem B-Platz des Perowskits einbauen, liegt die Vermutung nahe, dass Zr(IBM)₄ mit seiner hohen Effizienz in PBZT der Grund für die niedrige Effizienz von Ti(OⁱPr)₂(DPM)₂ in PBZT ist.

4. Prozessentwicklung

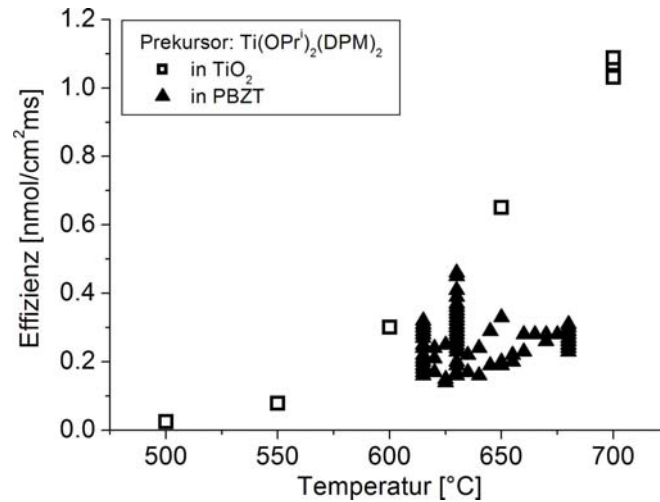


Abbildung 4.18.: Auftragung der Effizienz in $\frac{\text{nmol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{ms}}$ von $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{DPM})_2$ beim Wachstum in TiO_2 und PBZT gegen die Temperatur.

Zeitlicher Verlauf der Wachstumseffizienz

Alterungserscheinungen der Injektoren und der Prekursorlösungen führen zu zeitlichen Schwankungen der Prekursor-effizienz. Dies kann man in Abbildung 4.19 für den Ba- und den Ti-Prekursor beobachten. Dort sind die Effizienzen der Prekursoren in PBZT im Verlauf der Zeit dargestellt. Ba- und Ti-Prekursor sind stabil mit leichten zeitlichen Schwankungen, die Effizienz vom Ba-Prekursor nimmt langfristig ab, der Ti-Prekursor wurde aufgrund des höheren Verbrauchs zeitig erneuert und zeigt deshalb keine ausgeprägte Alterungserscheinungen. Der Pb- und der Zr-Prekursor zeigen starke, auch kurzfristige, Schwankungen durch die Trägheit des Reaktors im Falle von Blei und der starken Beeinflussung des Zr-Prekursors durch den Bleiprekursor.

4.2. Wechselwirkung der Prekursoren bei Abscheidung mehrkomponentiger Schichten

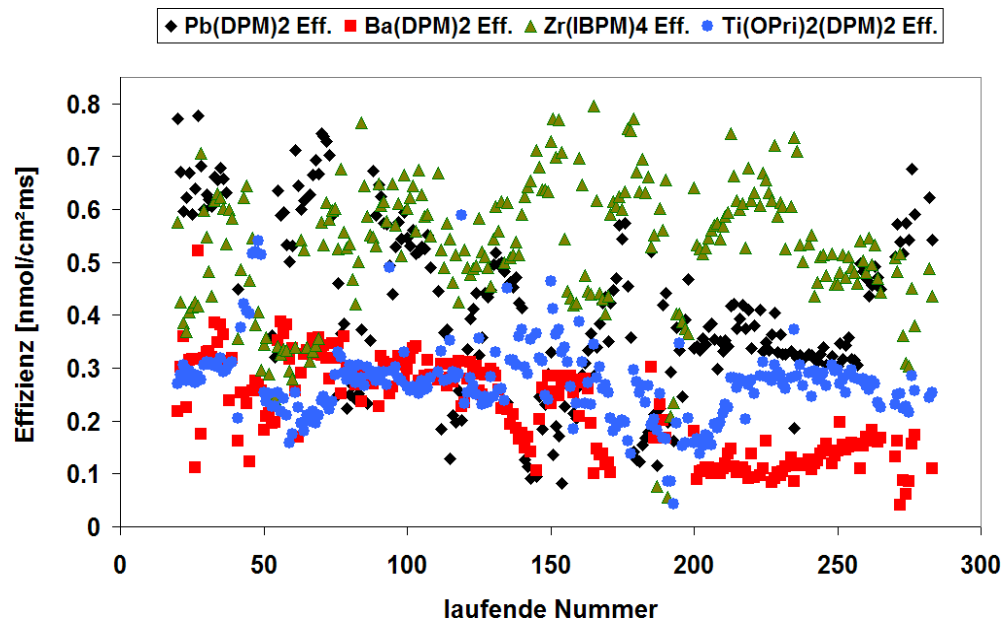


Abbildung 4.19.: Zeitlicher Verlauf der Effizienz der Prekursoren in PBZT.

4.2.1. Schlussbetrachtung

In Tabelle 4.2 sind die Aktivierungsenergien und der jeweilige Beginn des diffusionslimitierten Wachstumsbereiches aller Prekursoren zusammenfassend aufgeführt. Für den idealen Prozess besitzen alle Prekursoren dieselbe Aktivierungsenergie und dieselbe Übergangstemperatur in den diffusionslimitierten Bereich, denn dann ist die Stöchiometrie nicht von der Suszeptortemperatur abhängig. Dies ist jedoch nicht leicht zu realisieren, da die Variation der Prozesseigenschaften der Prekursoren durch unterschiedliche Liganden geringer ist als die Variation durch das jeweilige Zentralatom. $\text{Pb}(\text{TMOD})_2$ und $\text{Pb}(\text{DPM})_2$

Prekursor	Aktivierungsenergie	Beginn diff.lim. Bereich
$\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{DPM})_2$	1,3 eV	650 °C
$\text{Zr}(\text{DPM})_4$	1,44 eV	700 °C
$\text{Zr}(\text{IBPM})_4$	0,93 eV	700 °C
$\text{Pb}(\text{TMOD})_2$	0,73 eV	650 °C
$\text{Pb}(\text{DPM})_2$	0,6 eV	650 °C
$\text{Ba}(\text{DPM})_2$	0,43 eV	590 °C

Tabelle 4.2.: Aufführung der Aktivierungsenergien der Prekursoren mit dem jeweiligen Beginn des diffusionslimitierten Wachstumsbereiches.

unterscheiden sich durch verschiedene Liganden um 22 % in der Aktivierungsenergie, $\text{Ba}(\text{DPM})_2$ und $\text{Zr}(\text{DPM})_4$ unterscheiden sich durch ihre verschiedenen Zentralatome jedoch um 109 % in der Aktivierungsenergie. Es ist deshalb fraglich, ob man allein durch Wahl geeigneter Liganden Prekursoren mit ähnlichen Prozesseigenschaften finden kann. Die in dieser Arbeit für die Herstellung von PZT und PBZT benutzten Prekursoren sind bis auf $\text{Zr}(\text{IBPM})_4$, welches sich durch eine hohe Wachstumsrate in bleihaltiger Atmosphäre auszeichnet, wohlbekannte und oft benutzte Standardprekursoren, die wenig Probleme wie z.B. verstopfte Injektoren bereiten.

Funakubo et al. haben im Jahre 2000 ebenfalls die Wachstumsraten der Prekursoren $\text{Pb}(\text{DPM})_2$, $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ und $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ als binäre Oxide und als mehrkomponentiges System in einem Bubbler-System mit Kaltwandreaktor untersucht. Sie unterschieden sich recht deutlich voneinander, die Temperaturabhängigkeit von TiO_2 und ZrO_2 in PZT und als Oxid waren jedoch gleich, so dass deren Verhältnis in PZT temperaturunabhängig war. Das Verhältnis von Pb zu Zr und Ti in PZT war im Gegensatz dazu temperaturabhängig. Deshalb wurde auch dort die Einspeisung des Bleipreкурсors bei Temperaturänderung nachgeregelt [47].

5. Polykristalline perowskitische Dünnschichten

In Keramiken wurden folgende Effekte durch Substitution von Ba in PZT beobachtet: Laut Ikeda [6] sinkt die Koerzitivfeldstärke E_c in $(\text{Pb,Ba})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ -Keramiken mit steigendem Ba- und Zr-Gehalt. Die relative Permittivität ε_r steigt mit dem Ba-Gehalt und ihr temperaturabhängiges Maximum am Curiepunkt wird breiter. Die dielektrischen Verluste steigen mit dem Zr- und Ba-Gehalt. Auch in hochorientierten $2\text{ }\mu\text{m}$ dicken PZT-Schichten, in polykristallinen dünnen Schichten und in epitaktischen dünnen Schichten sinkt die Koerzitivfeldstärke mit steigendem Zr-Gehalt [48, 49, 50]. Der Effekt von Ba in dünnen PZT-Schichten wurde bisher nicht systematisch untersucht.

In diesem Kapitel werden nun systematische Untersuchungen an polykristallinen perowskitischen PZT- und PBZT-Dünnschichten auf Iridiumsubstraten präsentiert und der Einfluss des Bariums auf das Schichtwachstum, die strukturellen, dielektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften sowie auf das Leckstromverhalten bestimmt. Es wird sich zeigen, inwieweit das Verhalten in Dünnschichten dem in Keramiken folgt.

Die Wahl von Iridium-beschichteten Siliziumsubstraten liegt darin begründet, dass Platin-beschichtete Substrate für das Wachstum von PZT und PBZT per MOCVD im gewählten Temperaturbereich von $615 - 630\text{ }^\circ\text{C}$ problematisch sind. Es bildet sich leicht eine kristalline PbPt_x -Phase (s. Abb. 4.8 und Abb. 4.10) an der Pt-PZT-Grenzschicht aus. Diese beeinflusst zum einen das Wachstum und zum anderen gestaltet es sich schwierig, den Bleigehalt der PZT-Schicht per XRF zu bestimmen, da eine unbestimmte Menge an Blei in der Grenzschicht zum Substrat enthalten ist. Die Blei-Platin-Grenzschicht beeinflusst auch die elektrischen Eigenschaften der Dünnschicht, es wurde oft ein hoher Leckstrom von P(B)ZT-Schichten auf Platin gemessen, der die Messung einer ferroelektrischen Hysterese erheblich erschwerte. Probleme durch Bildung von PbPt_x werden auch von anderen Gruppen berichtet [51, 52], besonders unterhalb eines Sauerstoffpartialdruckes von $1,5\text{ mbar}$ [53]; bei Versuchen in dieser Arbeit lag der Sauerstoffpartialdruck bei ungefähr 1 mbar . Ir bildet im Gegensatz zu Pt keine Legierung mit Pb [54]. Nach Tokita et al. unterscheiden sich die elektrischen Eigenschaften von PZT auf $(111)\text{Pt}$, $(111)\text{Ir}$ und $(100)\text{Ru}$ oberhalb einer Abscheidetemperatur von $415\text{ }^\circ\text{C}$ nicht wesentlich voneinander [55]. Laut Oikawa et al. ist die remanente Polarisation von PZT auf einer Ir-Elektrode

5. Polykristalline perowskitische Dünnschichten

größer und die Koerzitivfeldstärke kleiner als auf einer Pt-Elektrode, unabhängig von der Schichtdicke [15]. Nakamura et al. berichten, dass IrO_2 ein mögliches Material zur Verhinderung der Sauerstoff- und Bleidiffusion aus dem PZT in das Si-Substrat sei [56]. Tabelle 5.1 listet die für die folgenden Diskussionen exemplarisch herausgenommenen polykristallinen PZT- und PBZT-Schichten auf Iridiumsubstraten mit Namen, Zusammensetzung und Dicke gemäß XRF-Analyse (s. Abschnitt 3.2) auf. Die zugehörigen Prozessparameter sind in Anhang D aufgeführt. Bei der Auswahl der Schichten wurde darauf geachtet, dass die Stöchiometrie kein Defizit auf dem A-Platz aufweist, d.h. dass $(Pb+Ba)/(Ti+Zr) \geq 1$ ist, denn polykristalline Schichten mit einem Defizit auf dem A-Platz zeigten besonders oft Kurzschlüsse der Elektroden. Außerdem soll der Überschuss auf dem A-Platz nicht mehr als 10 % betragen, damit das Kristallgitter nicht zu sehr vom idealen Aufbau abweicht. PZT(60/40) und PBZT(82/18)(35/65) sind deutlich dünner als 100 nm und zeigen die hohe Qualität der hergestellten Schichten durch die Messbarkeit der Ferroelektrizität, weil kaum Kurzschlüsse auftreten. Zur Auswertung der Auswirkung des Bariumgehalts auf die Koerzitivfeldstärke werden sie jedoch nicht herangezogen, da ihre Schichtdicken zu stark von jenen der anderen Schichten abweichen. Zudem besitzt PZT(60/40) im Gegensatz zu den anderen fünf Schichten keine tetragonale Kristallstruktur. Oberhalb von 150 nm ist die Auswirkung der Schichtdicke auf die Koerzitivfeldstärke nicht mehr allzu groß. Der Zr-Gehalt zweier PZT-Schichten liegt bei 30 und 41 %, dazu korrelieren PBZT-Schichten mit 26 und 33 % Zr und 10 und 5 % Ba-Anteil.

Probenname	Pb [%]	Ba [%]	Zr [%]	Ti [%]	$\frac{Pb+Ba}{Zr+Ti}$	Dicke [nm]
PZT(30/70)	100	0	30	70	1,05	151
PZT(41/59)	100	0	41	59	1,02	155
PZT(60/40)	100	0	60	40	1,08	66
PBZT(90/10)(26/74)	90	10	26	74	1,01	145
PBZT(95/5)(33/67)	95	5	33	67	1,01	178
PBZT(82/18)(35/65)	82	18	35	65	1,00	86

Tabelle 5.1.: Zusammensetzungen und Dicken polykristalliner Dünnschichten auf Iridiumsubstraten. Die Wachstumstemperaturen betrugen 615 - 630 °C. Alle Prozessparameter sind in Tabelle D.1 aufgeführt.

5.1. Einfluss des Bariums auf das Schichtwachstum

Der Einfluss des Bariums auf das Wachstum der Schichten auf der Ir-Oberfläche wurde mit Röntgenbeugungsanalyse einerseits und mit Transmissionselektronenmikroskopie der

Ir/P(B)ZT-Grenzfläche andererseits untersucht. Abbildung 5.1 zeigt eine hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahme (HR-TEM-Aufnahme) der polykristallinen PZT(30/70)-Schicht auf Iridium. Unübersehbar befindet sich zwischen PZT und Ir eine amorphe Zwischenschicht. Diese Zwischenschicht erscheint in der Hellfeldaufnahme weiß, daher ist die Dichte des Materials geringer als jene von PZT (8 g/cm^3). Die amorphe Zwischenschicht verhindert eine Übertragung der (111)-Textur des Iridiums auf die PZT-Schicht, als Folge ist (100)/(001) die Vorzugsorientierung vom PZT. Im Röntgenbeugungsdiagramm (Abbildung 5.2) tauchen entsprechend auch PZT(101)/(110) auf.

In Abbildung 5.3 sieht man eine HR-TEM-Aufnahme der polykristallinen zirkonreichen PZT(60/40)-Schicht auf Iridium. Dieses Mal wurde der Sauerstoff erst kurz vor Depositionsbeginn eingeleitet. Man sieht auch hier eine amorphe Zwischenschicht zwischen PZT und Ir, die aber nicht wie in Abbildung 5.1 hell erscheint. Dies ist ein Hinweis darauf, dass diese Zwischenschicht eine andere chemische Struktur als jene in Abb. 5.1 besitzt. Das zugehörige Röntgenbeugungsdiagramm (Abbildung 5.4) zeigt eine Gewichtsverteilung der Reflexe ähnlich jener der Pulverspektren (JCPDS Nr. 33-0784), mit (101)/(110) als dem mit Abstand höchsten Peak. Das bedeutet, dass die Orientierung der Körner in der Schicht zufällig ist (engl.: *random oriented*).

Abbildung 5.5 zeigt eine HR-TEM-Aufnahme der polykristallinen PBZT(82/18)(35/65)-Schicht auf Iridium. Auch hier wurde der Sauerstoff erst kurz vor Depositionsbeginn eingeleitet. Es ist keine Zwischenschicht zu erkennen. Die kristalline Struktur der PBZT-Schicht reicht bis an die Iridium-Unterelektrode heran. Das zugehörige Röntgenbeugungsdiagramm (Abbildung 5.6) zeigt eine klare Texturierung in (111)-Richtung.

Es ist gelungen, durch Wahl der Prozessparameter und Hinzugabe von Barium die Texturierung des Substrates auf die Schicht zu übertragen. Bei gleichen oder ähnlichen Parametern ohne Zugabe von Ba zeigte sich in dieser Arbeit keine (111)-Textur. Die Zugabe von Ba führt also zu einer signifikanten Verbesserung der Grenzschichtqualität, die unter idealen Prozessbedingungen in einem Übertrag der Kristallorientierung von Substrat zu Schicht resultiert.

5.2. Strukturelle Eigenschaften

Eine wichtige strukturelle Umwandlung in PZT findet sowohl in dünnen Schichten als auch in Keramiken bei einem Zr-Gehalt von 0,52 statt. Unterhalb dieses Wertes besitzt PZT eine tetragonale Struktur, direkt oberhalb davon eine rhomboedrische Struktur (s. Abb. 2.3(c,b)). Der Übergang von einer Phase in die andere durch Variation der Materialzusammensetzung wird morphotrope Phasengrenze genannt (MPB). Die eindeutige Zuordnung zur tetragonalen oder rhomboedrischen Struktur ist jedoch nicht immer einfach.

5. Polykristalline perowskitische Dünnschichten

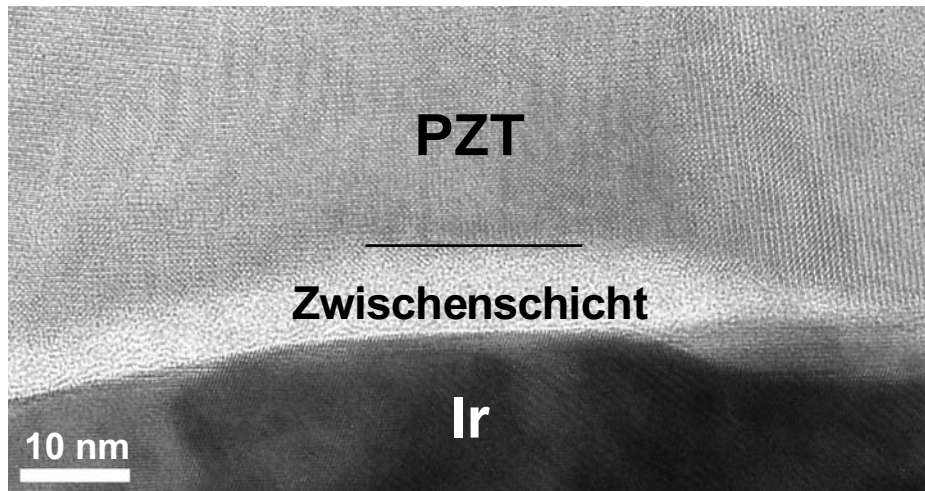


Abbildung 5.1.: Bild einer hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM) der polykristallinen PZT(30/70)-Schicht auf Ir. Man erkennt gut drei übereinanderliegende Bereiche.

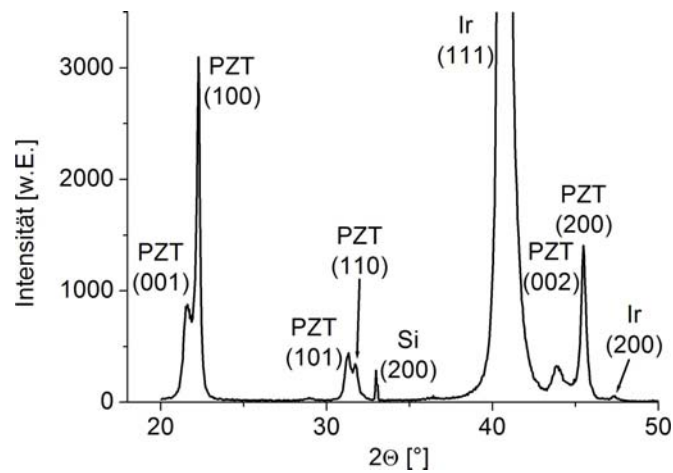


Abbildung 5.2.: Röntgenbeugungsdiagramm einer polykristallinen PZT(30/70)-Schicht mit (100)-Vorzugsorientierung auf Ir.



Abbildung 5.3.: Bild einer hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM) der polykristallinen PZT(60/40)-Schicht auf Ir. Man erkennt drei übereinanderliegende Bereiche.

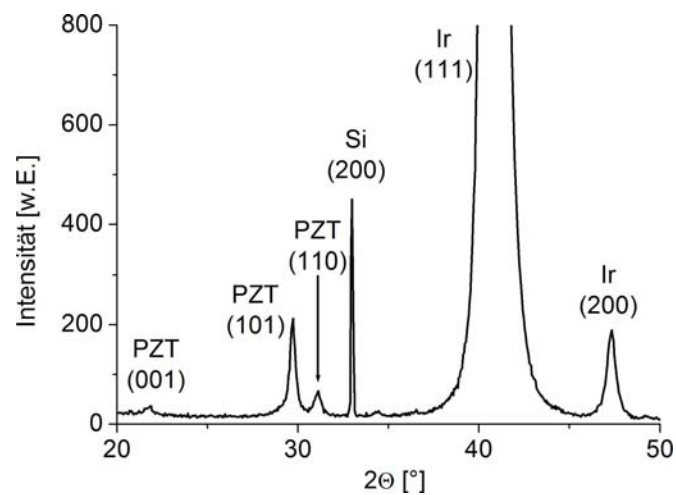


Abbildung 5.4.: Röntgenbeugungsdiagramm der polykristallinen PZT(60/40)-Schicht auf Ir. Die Orientierung ist der Körner ist eher zufällig.

5. Polykristalline perowskitische Dünnschichten

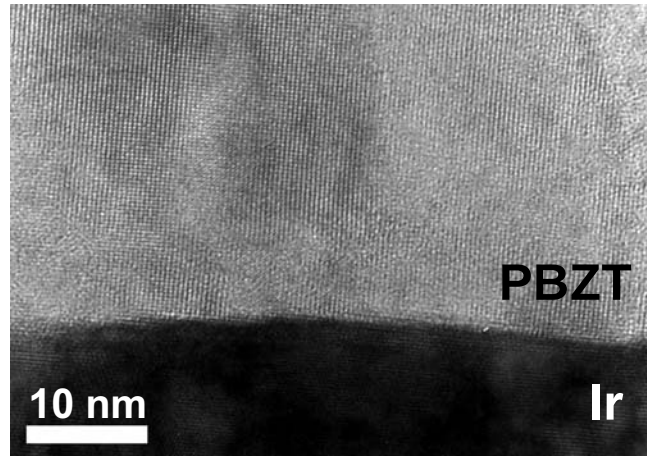


Abbildung 5.5.: Bild einer hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM) der polykristallinen PBZT(82/18)(35/65)-Schicht auf Ir. Es sind nur zwei übereinanderliegende Bereiche zu erkennen.

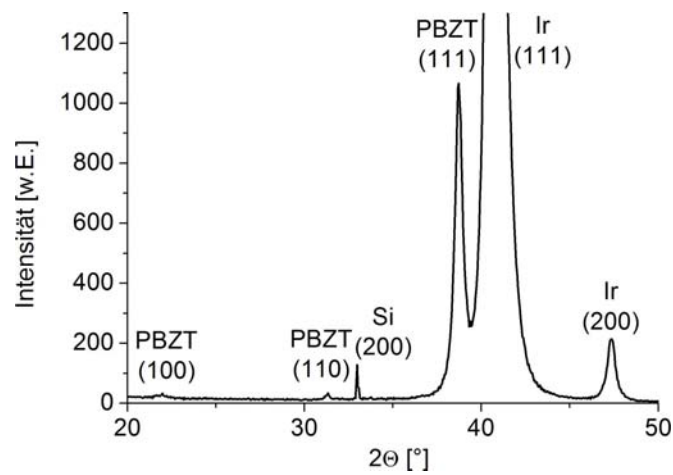


Abbildung 5.6.: Röntgenbeugungsdiagramm der polykristallinen PBZT(82/18)(35/65)-Schicht auf Ir. Die Schicht ist in (111)-Richtung texturiert.

In 70 nm dünnen mittels MOCVD abgeschiedenen Schichten hat man an der Grenze zum (111)-texturierten Ir-Substrat auch eine rhomboedrische Phase in nominell tetragonalem PZT beobachten können [57]. Eine andere Gruppe beobachtet an 2 μm dicken Schichten, die ebenfalls per MOCVD abgeschieden wurden, eine Mischphase aus rhomboedrischer und tetragonaler Struktur bei Zr-Gehalten zwischen 0,4 und 0,6 [48, 58]. Ein geringer Volumenanteil der rhomboedrischen Phase in nominell tetragonalem PZT konnte auch in den folgenden Messungen beobachtet werden, jene Schichten wurden jedoch aufgrund der sichtbaren Aufspaltung der (100)/(001)- und (200)/(002)-Röntgenreflexe als tetragonal angesehen. Schichten mit zirkonreicher Zusammensetzung und eindeutig rhomboedrischer Struktur zeigten keine solche Aufspaltung.

In dünnen Schichten spielen außerdem Spannungseffekte in Bezug auf die strukturellen Eigenschaften eine bedeutende Rolle. Bei polykristallinen Schichten auf Siliziumsubstraten handelt es sich dabei im wesentlichen um Zugspannungen aufgrund des geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Si-Substrates (engl.: *thermal stress*). Beim Abkühlen von der Prozesstemperatur zwischen 500 und 700 °C auf Raumtemperatur bauen sich diese Zugspannungen auf. In heteroepitaktischen Systemen entstehen Spannungen aufgrund der voneinander abweichenden Gitterparameter (engl.: *misfit strain*). Im vorliegenden Fall, P(B)ZT auf SRO/STO gibt das Strontiumtitanat ($a=3,905 \text{ \AA}$) den Gitterparameter für SRO (JCPDS Nr. 28-1250, $a=3,94 \text{ \AA}$) und P(B)ZT in der Ebene vor. Durch den kleineren Gitterparameter des STO bildet sich eine Druckspannung in den Schichten aus (engl.: *compressive strain*) [59]. Auch durch diese Spannungseffekte kann es zur Bildung der zuvor beschriebenen Mischphasen kommen. Im folgenden werden die strukturellen Eigenschaften von polykristallinen P(B)ZT-Dünnschichten auf Siliziumsubstraten erläutert. Dies beinhaltet Gitterparameter, Oberflächenbeschaffenheit und Kornwachstum.

Abbildung 5.7 zeigt eine Auftragung der Gitterparameter polykristalliner PBZT-Dünnschichten senkrecht zum Substrat in Abhängigkeit vom Zirkongehalt. Die Schichten wurden auf Ir(111)/TiO₂/SiO₂/Si- und Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si-Substraten gewachsen. Am linken Rand der Grafik wären die Werte für Bleizirkonat aufgetragen, am rechten Rand die Werte für Bleititanat. Die Kreuze zeigen vielzitierte und fundierte Referenzdaten epitaktischer Dünnschichten, die per MOCVD auf gesputterten SRO(001)-Elektroden auf STO(001)-Einkristallen gewachsen wurden, nach [50]. Die vollen Punkte zeigen Daten eigener PZT-Dünnschichten, alle anderen Symbole Daten eigener PBZT-Dünnschichten mit verschiedenen Ba-Gehalten. Die gegenüber der epitaktischen Schichten kleineren, bzw. größeren Werte für die c- und a-Achse der polykristallinen PZT-Schichten sind mit den unterschiedlichen Spannungszuständen gut zu erklären. Unter dieser Berücksichtigung zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Daten eigener polykristalliner PZT-Schichten mit den Daten der epitaktischen Referenzschichten. Hierzu sei nochmals angemerkt, dass sowohl

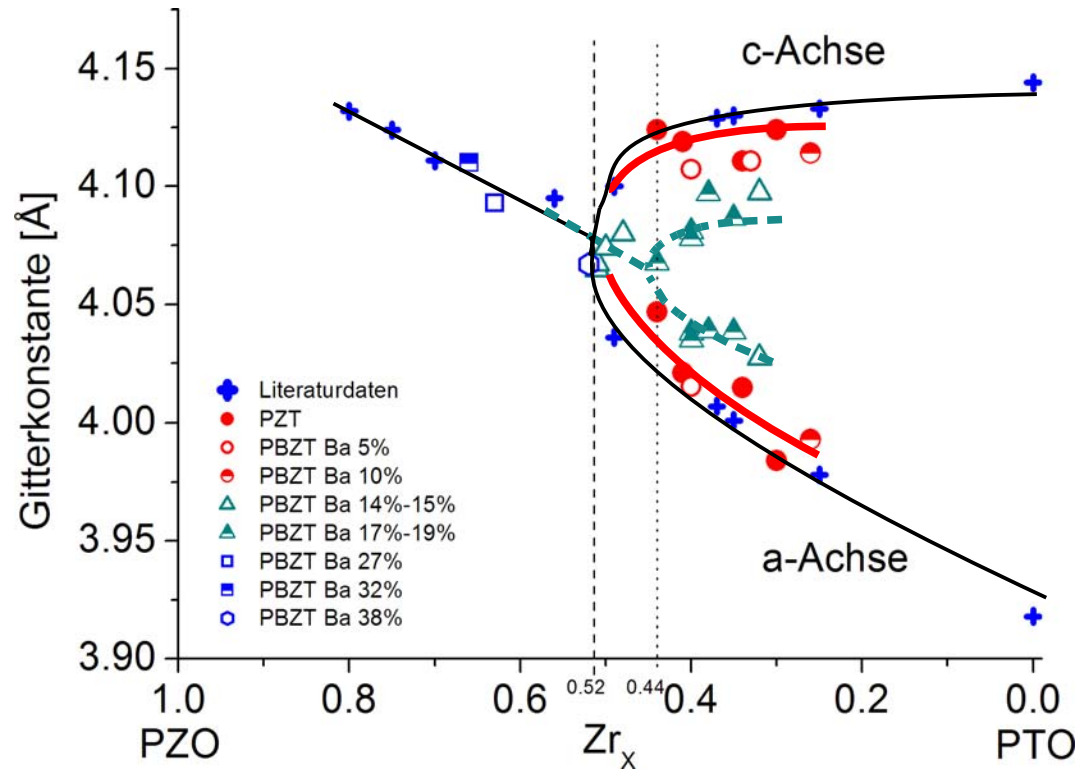


Abbildung 5.7.: Auftragung der senkrecht zum Substrat gemessenen Gitterparameter in Abhängigkeit vom Zirkongehalt für PBZT-Dünnschichten mit unterschiedlichen Ba-Gehalten. Die Kreuze zeigen Referenzdaten epitaktischer Dünnschichten per MOCVD auf SRO(001)/STO(001) nach [50]. Die vollen Punkte zeigen Daten eigener PZT-Dünnschichten, alle anderen Symbole Daten eigener PBZT-Dünnschichten. Die Konzentrationen $Zr=0,52$ und $Zr=0,44$ sind zur besseren Orientierung in der Grafik kenntlich gemacht worden.

die Gitterkonstanten der Referenzschichten als auch jene eigener PZT-Schichten in Richtung senkrecht zur Substratebene gemessen wurden. Der a-Achsen-Parameter stammt deshalb von a-Domänen parallel zur Substratebene und gehört nicht zu denselben Einheitszellen wie der c-Achsen-Parameter, der aus c-Domänen stammt, die senkrecht zur Substratebene ausgerichtet sind¹. Der Einfluss des Bariums auf die strukturellen Eigenschaften der PBZT-Schichten ist klar ersichtlich, wie im folgenden beschrieben wird. Der Ba-Anteil von 5 % auf dem A-Platz resultiert kaum in einer Änderung der Gitterparameter. Erst ab einem Ba-Gehalt von 10 % wird eine Änderung sichtbar, ab 17 % ist sie sehr deutlich. Der morphotrope Phasenübergang wird durch die Substitution von Ba in PZT deutlich zur titanreichen Zusammensetzung hin verschoben. Für einen Ba-Gehalt von 17 % ist schon bei einem Zr-Gehalt von 44 % keine tetragonale Aufspaltung der Peaks von PBZT mehr zu sehen, im Gegensatz zu PZT mit einem Zr-Gehalt von 44 %. Der allgemein in der Literatur bekannte Wert für diesen Phasenübergang in $\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ ist $y=0,52$ [61, 62], durch Ba-Substitution in PZT wird er bis zu $y=0,44$ verschoben (s. auch [63]).

Daraus ergibt sich die Folgerung, dass Ba einen ähnlichen Effekt auf die strukturellen Eigenschaften von PZT hat wie Zr, da durch eine Erhöhung des Zirkongehalts ein struktureller Phasenübergang hervorgerufen wird. Für Ba in PZT gilt dies in ähnlicher Weise. Hierzu sei angemerkt, dass der Effekt in Bleititanat (gewissermaßen „PZT ohne Zr-Anteil“) nicht eintritt, da $(\text{Pb},\text{Ba})\text{TiO}_3$ keinen morphotropen Phasenübergang zeigt.

In ausführlichen Studien von PBZT-Keramiken stellte T. Ikeda 1958 [6] eine Verschiebung des morphotropen Phasenübergangs durch 30 % Ba auf dem A-Platz um 5 Prozentpunkte in Richtung Ti fest. Die tetragonale Aufspaltung wird laut Ikedas Studien durch Zugabe von Ba ebenfalls reduziert (siehe auch [64]).

Auch morphologisch ergeben sich Unterschiede durch die Substitution mit Barium: Die Abbildungen 5.8(a)-5.8(d) zeigen im Vergleich AFM- und SEM-Aufnahmen von einer PZT- und einer PBZT-Schicht mit einem ähnlichen Zr-Gehalt von 0,30 und 0,26. Die PZT-Schicht zeigt größtenteils flache und große Körner mit einzelnen großen Erhebungen von bis zu 80 nm Höhe über die gemittelte Oberflächenhöhe hinaus, die PBZT-Schicht zeigt eine gleichmäßige Verteilung von kleineren und spitzen Körnern von 20 bis 50 nm Höhe. Die mittlere Rauigkeit ist bei beiden Schichten gleich.

Die Abbildungen 5.9(a)-5.9(d) zeigen im Vergleich AFM- und SEM-Aufnahmen von einer PZT- und einer PBZT-Schicht mit einem Zr-Gehalt von 0,41 und 0,33. Die PZT-Schicht zeigt wiederum flache, große Körner mit einer Höhe von 80 nm auf kleineren Körnern von 20 nm Höhe, eine ungleichmäßige Anordnung mit einer hohen mittleren

¹Bei einer vielfach zitierten Veröffentlichung von PZT auf MgO [60] weichen die Gitterparameter der epitaktischen Schichten aufgrund des großen Gitterparameters von MgO ($a=4,221\text{\AA}$) stark von den Gitterparametern eigener polykristalliner Schichten auf Pt/Si ab.

5. Polykristalline perowskitische Dünnschichten

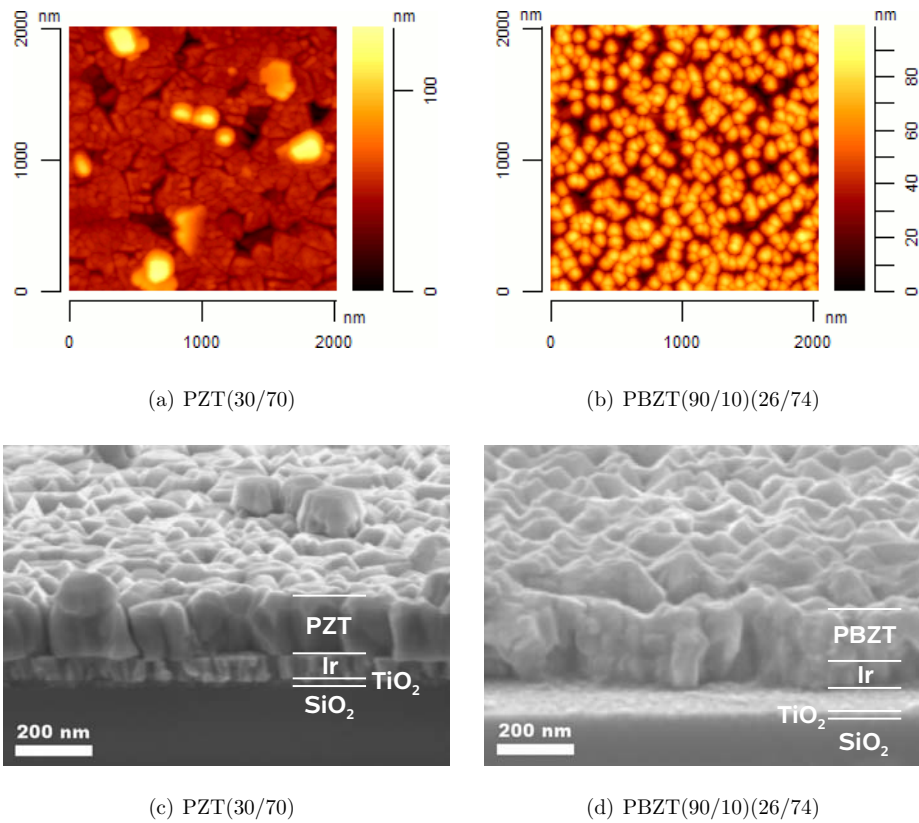


Abbildung 5.8.: (a) Rasterkraftmikroskop-Aufnahme der PZT(30/70)-Schicht. Die mittlere (RMS) Rauigkeit beträgt 15,6 nm.
 (b) Rasterkraftmikroskop-Aufnahme der PBZT(90/10)(26/74)-Schicht. Die mittlere (RMS) Rauigkeit beträgt 16,2 nm.
 (c) Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der PZT(30/70)-Schicht.
 (d) Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der PBZT(90/10)(26/74)-Schicht.

Rauhigkeit von 25 nm. Die PBZT-Schicht zeigt eine gleichmäßige Verteilung von kleineren und spitzen Körnern von 20 bis 30 nm Höhe mit einer geringen mittleren Rauigkeit von 10 nm bei einer Schichtdicke von 178 nm.

Aus der Literatur ist bekannt, dass Korngröße und Rauigkeit durch Zugabe von Zr abnehmen [65]. Die Schichten PZT(41/59) und PBZT(95/5)(33/67) zeigen im Vergleich sehr deutlich, dass Ba ebenfalls diesen Effekt haben kann. Fünf Atomprozent Ba gleichen den um acht Atomprozent geringeren Zr-Anteil in der PBZT-Schicht aus. Beide PBZT-Schichten zeigen ein homogeneres Wachstum als die PZT-Schichten. Dies ist eine für die industrielle Anwendung sehr erwünschte Eigenschaft.

Zum Vergleich: Mittels MOCVD auf Pt/Si-Substraten gewachsene PZT(35/65)-Schichten von Funakubo et al. zeigen bei einer Abscheidetemperatur von 590 °C eine mittlere Rauigkeit von 22 nm bei einer Dicke von 250 nm. Die Rauigkeit nimmt laut den Autoren mit der Temperatur ab [11].

5.3. Dielektrische Eigenschaften

Im folgenden werden die dielektrischen Eigenschaften der vier 145 bis 178 nm dicken Schichten aus Tabelle 5.1 beschrieben. Dafür wurden per Sputterprozess und Lift-Off-Verfahren Platin-Oberelektroden mit einem Radius von 40-200 μm aufgebracht. Die Unterelektrode wurde manuell durch Ätzen freigelegt und konnte dadurch leicht kontaktiert werden. Zur Messung von Permittivität und dielektrische Verlusten wurde eine Vorspannung angelegt und mit einem Kleinfeldsignal von 10 kHz überlagert. Die Permittivität ϵ stellt dabei einen Effektivwert dar, der nach der Kondensatorformel $C = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{d}$ (ϵ_0 : Dielektrizitätszahl des Vakuums, A: Kontaktfläche, d: Schichtdicke) berechnet wurde. Für die 150 nm dicken Schichten ist die Grenzschicht-Kapazität noch in guter Näherung vernachlässigbar. Da in die Berechnung von Permittivität und dielektrischen Verlusten die Größen der Messkontakte direkt einfließen, wurden jene mit Hilfe eines Mikroskops mit angeschlossener CCD-Kamera ausgemessen.

5.3.1. Blei-Zirkonat-Titanat (PZT)

Abbildungen 5.10(a) und (b) zeigen die Permittivität und dielektrischen Verluste der polykristallinen Schichten PZT(30/70) und PZT(41/59) über dem angelegten Vorspannungsfeld² bei Raumtemperatur. PZT(30/70) zeigt eine Permittivität von ca. 550 mit dielektrischen Verlusten von 0,05. Bei wachsender Vorspannung steigen die dielektrischen Verluste stärker als linear an und erreichen Werte von 0,2 bei 200 kV/cm, dies entspricht einer angelegten Spannung von 3 V. Bei negativer Vorspannung (Pt als Kathode) zeigen

²berechnet aus Vorspannung durch Schichtdicke, $E=U/d$

5. Polykristalline perowskitische Dünnschichten

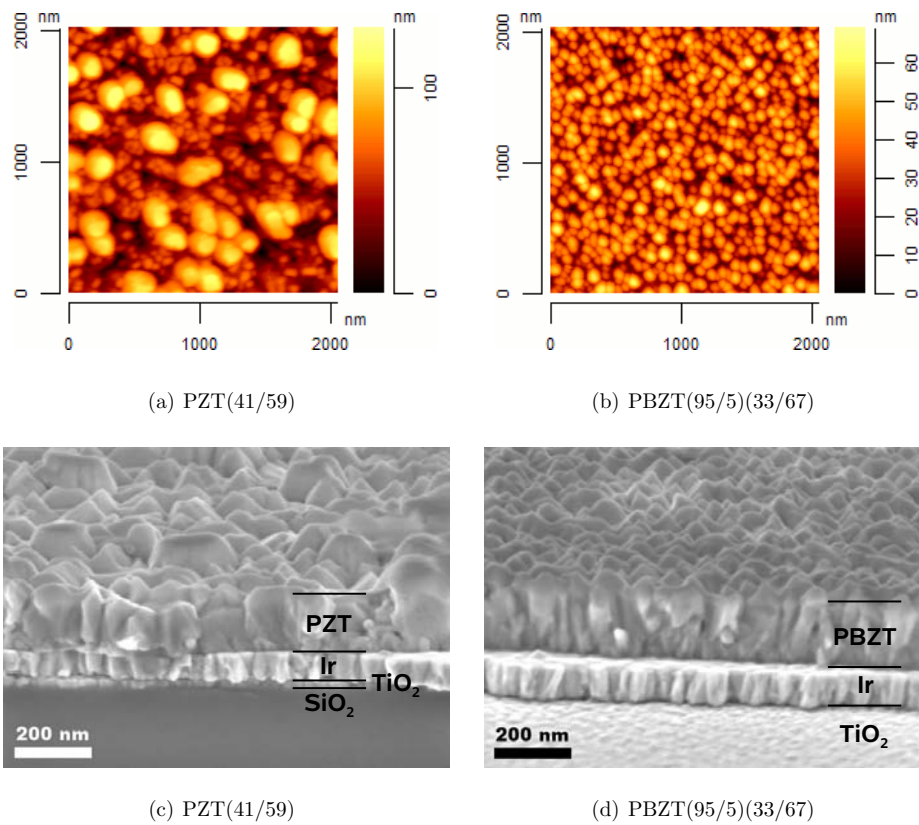


Abbildung 5.9.: (a) Rasterkraftmikroskop-Aufnahme der PZT(41/59)-Schicht. Die mittlere (RMS) Rauigkeit beträgt 25,1 nm.
 (b) Rasterkraftmikroskop-Aufnahme der PBZT(95/5)(33/67)-Schicht. Die mittlere (RMS) Rauigkeit beträgt 10,2 nm.
 (c) Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der PZT(41/59)-Schicht.
 (d) Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der PBZT(95/5)(33/67)-Schicht.

sie ein weniger hysteretisches Verhalten als bei positiver Vorspannung (Ir als Kathode). Die Permittivität von PZT(30/70) zeigt die bei Ferroelektrika übliche Aufspaltung des Maximums hin zur Koerzitivfeldstärke, bei weiter wachsender Vorspannung sinkt sie zu Werten von 400 bei 200 kV/cm ab. Die Schicht PZT(41/59) zeigt ein ähnliches Verhalten, jedoch liegen die Maxima der Permittivität näher beieinander. Dies entspricht einer geringeren Koerzitivfeldstärke, wie für den höheren Zr-Gehalt zu erwarten ist. Bei fehlender Vorspannung beträgt die Permittivität ca. 850, bei 200 kV/cm ca. 500. Die dielektrischen Verluste liegen bei kleinen Vorspannungen konstant bei 0,04 und steigen bei größeren Vorspannungen auf Werte von bis zu 0,25 bei 200 kV/cm an. Die Verluste bei negativer Vorspannung (Pt als Kathode) sind geringer (0,15 bei 200 kV/cm) und zeigen ein weniger hysteretisches Verhalten als bei positiver Vorspannung (Ir als Kathode).

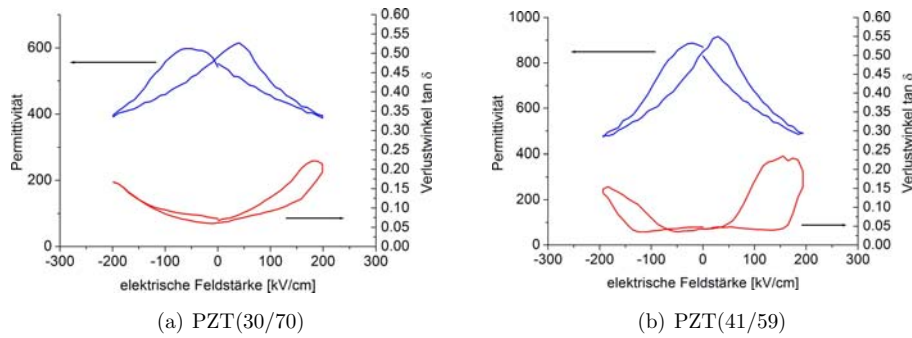


Abbildung 5.10.: (a) Permittivität und dielektrische Verluste der polykristallinen PZT(30/70)-Schicht über dem angelegten Vorspannungsfeld bei 10 kHz.
(b) Permittivität und dielektrische Verluste der polykristallinen PZT(41/59)-Schicht über dem angelegten Vorspannungsfeld bei 10 kHz.

5.3.2. Blei-Barium-Zirkonat-Titanat (PBZT)

Abbildungen 5.11(a) und (b) zeigen die Permittivität und dielektrischen Verluste der polykristallinen Schichten PBZT(95/5)(33/67) und PBZT(90/10)(26/74) über dem angelegten Vorspannungsfeld. PBZT(95/5)(33/67) besitzt eine Permittivität von etwa 950 mit dielektrischen Verlusten um 0,03. Bei größerer Vorspannung sinkt die Permittivität bis auf Werte von 700 bei 150 kV/cm (Ir als Kathode) ab. Die Symmetrieachse der Permittivität ist zu negativen Feldstärken hin verschoben. Im Gegensatz zu den PZT-Schichten zeigt PBZT(95/5)(33/67) bei Feldstärken bis ± 150 kV/cm keine Abhängigkeit der dielektrischen Verluste von der Vorspannung. Die Dünnschicht PBZT(90/10)(26/74) zeigt eine Permittivität von ca. 650 bei dielektrischen Verlusten um 0,025. Wie bei PBZT(95/5)(33/67)

5. Polykristalline perowskitische Dünnschichten

ist die Symmetrieachse der Permittivität zu negativen Feldstärken hin verschoben und die dielektrischen Verluste sind unabhängig vom Vorspannungsfeld. Bei ± 200 kV/cm sinkt die Permittivität unter einen Wert von 500.

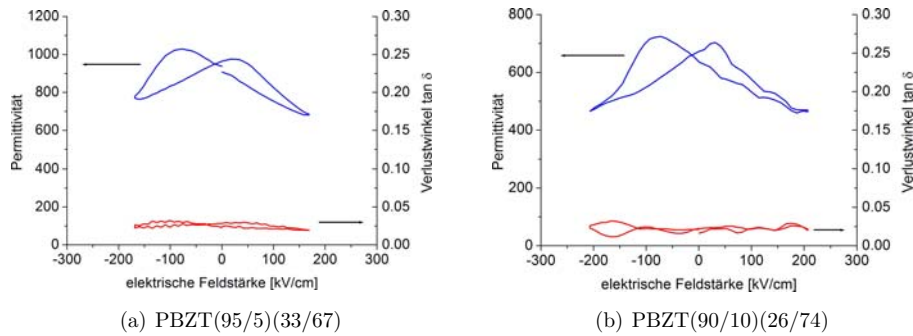


Abbildung 5.11.: (a) Permittivität und dielektrische Verluste der polykristallinen PBZT(95/5)(33/67)-Schicht über dem angelegten Vorspannungsfeld bei 10 kHz.

(b) Permittivität und dielektrische Verluste der polykristallinen PBZT(90/10)(26/74)-Schicht über dem angelegten Vorspannungsfeld bei 10 kHz.

Tabelle 5.2 listet die Permittivität und dielektrischen Verluste polykristalliner PZT- und PBZT-Dünnschichten auf. Sie wurden bei Raumtemperatur an Pt/P(B)ZT/Ir-Strukturen gemessen. Oben stehen die Proben mit geringerem Zr-Gehalt, darunter jene mit höherem Zr-Gehalt. Bei beiden Probenpaaren zeigt sich, dass die PBZT-Schichten höhere Permittivitätswerte und geringere dielektrische Verluste als die PZT-Schichten besitzen. Im Gegensatz zu den PZT-Schichten besitzen beide PBZT-Schichten vorspannungsfeldunabhängige, konstante und geringere dielektrische Verluste. Die erreichten Permittivitäten von 550 - 950 sind typisch bis hoch für ferroelektrische Dünnschichten. Eine Verwendung der PBZT-Schichten als Hoch- ϵ -Material ist denkbar.

Probenname	Permittivität	dielektrische Verluste	überw. Kristallorient.
PZT(30/70)	547	0,050	(100)+(001)
PBZT(90/10)(26/74)	669	0,025	(100)+(001)
PZT(41/59)	840	0,040	(100)+(001)
PBZT(95/5)(33/67)	947	0,028	gleichverteilt

Tabelle 5.2.: Permittivität und dielektrische Verluste polykristalliner PZT- und PBZT-Dünnschichten mit Angabe der überwiegenden Kristallorientierung.

5.4. Ferroelektrische Eigenschaften

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse ferroelektrischer Messungen an den polykristallinen Dünnschichten präsentiert. Die Messfrequenz wurde niedrig gewählt, da sich die Fläche der Hysteresekurve bei hohen Frequenzen durch Polarisationsverluste vergrößert.

5.4.1. Blei-Zirkonat-Titanat (PZT)

Die Abbildungen 5.12(a) und (b) zeigen Hysteresekurven der polykristallinen Schichten PZT(30/70) und PZT(41/59). Erwartungsgemäß zeigt PZT(30/70) durch den höheren Titangehalt die höhere remanente Polarisation von $36 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ im Vergleich zu $21 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ im Falle von PZT(41/59). Die Koerzitivfeldstärke skaliert ungefähr mit der remanenten Polarisation. Sie beträgt $90 \text{ kV}/\text{cm}$ für PZT(30/70) und $66 \text{ kV}/\text{cm}$ für PZT(41/59). Beide Hysteresekurven sind leicht zu negativen Feldstärken (Pt als Kathode) verschoben. Diese Verschiebung, genannt *Imprint* (s. Abschnitt 2.2.1), beträgt $-5 \text{ kV}/\text{cm}$ bei PZT(30/70) und $-13 \text{ kV}/\text{cm}$ bei PZT(41/59). Die Hysteresekurve der Schicht PZT(30/70) besitzt die größere Flankensteilheit und die flachere obere Begrenzung der Kurve. Letztere ist ein Maß für den dielektrischen Anteil der Hysteresekurve. Dies wird von den Ergebnissen aus Abschnitt 5.3 bestätigt: PZT(41/59) hat die höhere Permittivität (s. Tabelle 5.2).

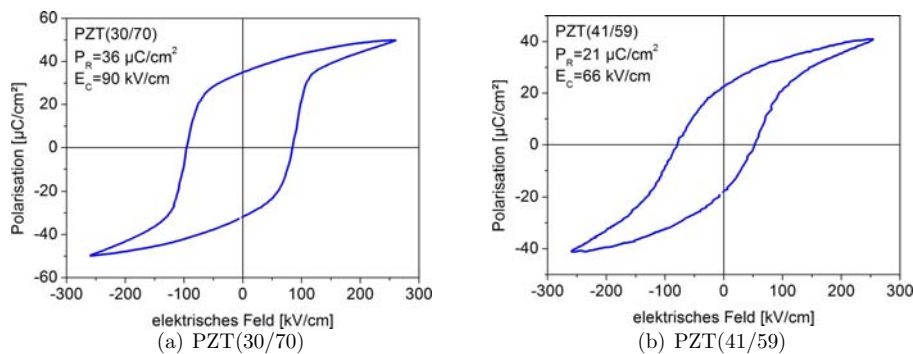


Abbildung 5.12.: (a) Hysteresekurve der polykristallinen PZT(30/70)-Schicht.
(b) Hysteresekurve der polykristallinen PZT(41/59)-Schicht.

5.4.2. Blei-Barium-Zirkonat-Titanat (PBZT)

Abbildungen 5.13(a) und (b) zeigen Hysteresekurven der polykristallinen Schichten PBZT(90/10)(26/74) und PBZT(95/5)(33/67). Beide Kurven zeigen vergleichbare Werte der remanenten Polarisation und der Koerzitivfeldstärke von $24 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ und $94 \text{ kV}/\text{cm}$ für PBZT(90/10)(26/74) und $27 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ und $90 \text{ kV}/\text{cm}$ für PBZT(95/5)(33/67). Auffällig sind die relativ großen Verschiebungen hin zu negativen Feldstärken (Pt als Kathode), der Imprint beträgt $-14,5 \text{ kV}/\text{cm}$ für PBZT(90/10)(26/74) und $-17,5 \text{ kV}/\text{cm}$ für PBZT(95/5)(33/67). Durch den großen Imprint und die geringere Aussteuerung von PBZT(95/5)(33/67) bedingt, erscheint die Hysteresekurve dieser Probe bei großen negativen Feldstärken nicht geschlossen. Die Flankensteilheit von PBZT(95/5)(33/67) erscheint ein wenig geringer und die obere Begrenzung der Kurve ein wenig steiler, dies beobachtet man auch im linken oberen Quadranten am weniger abgewinkelten Kurvenverlauf. Die höhere Permittivität dieser Schicht von 947 gegenüber 669 von PBZT(90/10)(26/74) (s. Tabelle 5.2) bestätigt die größere Steilheit der oberen Kurvenbegrenzung.

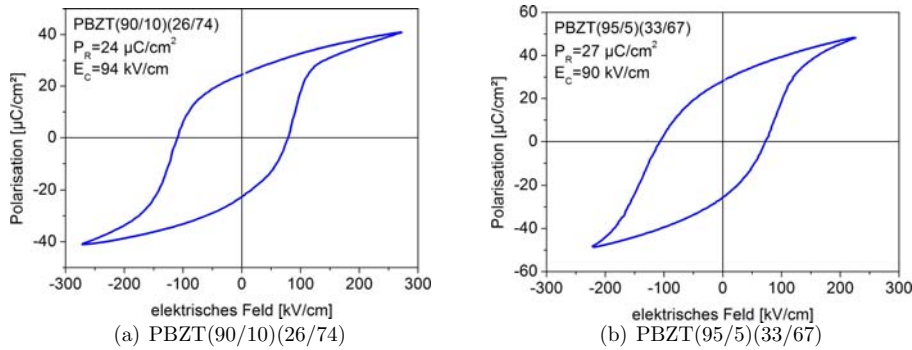


Abbildung 5.13.: (a) Hysteresekurve der polykristallinen PBZT(90/10)(26/74)-Schicht.
(b) Hysteresekurve der polykristallinen PBZT(95/5)(33/67)-Schicht.

Tabelle 5.3 listet die remanente Polarisation, die Koerzitivfeldstärke, den Imprint und die Stöchiometrie polykristalliner PZT- und PBZT-Dünnschichten, sortiert nach der Höhe der remanenten Polarisation, auf. Die Höhe der remanenten Polarisation ist nicht eindeutig von anderen Eigenschaften wie Imprint und Stöchiometrie abhängig. Bei den PZT-Schichten skaliert die Koerzitivfeldstärke in etwa mit der remanenten Polarisation. Die PBZT-Schichten sind sich in allen Werten recht ähnlich, dies gilt auch für die Zusammensetzung, wenn man Ba- und Zr-Anteil aufaddiert.

Probenname	remanente Polarisation [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	Koerzitiv- feldstärke [kV/cm]	Imprint [kV/cm]	$\frac{Pb+Ba}{Zr+Ti}$
PZT(30/70)	36	90	-5	1,05
PBZT(95/5)(33/67)	27	90	-17,5	1,01
PBZT(90/10)(26/74)	24	94	-14,5	1,01
PZT(41/59)	21	66	-13	1,02

Tabelle 5.3.: Remanente Polarisation, Koerzitivfeldstärke, Imprint und Stöchiometrie polykristalliner PZT- und PBZT-Dünnschichten, sortiert nach höchster remanenter Polarisation.

250 nm dicke, per MOCVD auf Pt/Si-Substraten gewachsene PZT(35/65)-Schichten von Funakubo et al.[11] zeigen bei Abscheidetemperaturen von 415 - 590 °C Koerzitivfeldstärken von 80 - 90 kV/cm mit remanenten Polarisationen von 35 - 45 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Abschließend zeigen die Abbildungen 5.14(a) - 5.14(c) Auftragungen der remanenten Polarisation über dem Zr-, Ba- und (Zr+Ba)-Gehalt. Wenn man alle Grafiken miteinander vergleicht, sieht man, dass die Streuung in Abbildung 5.14(c) kleiner ist als die Streuung in den Abbildungen 5.14(a) und 5.14(b). Dies zeigt, dass es sinnvoll ist, die Gehalte von Ba und Zr zu addieren (dies wurde auch schon im Zusammenhang mit Tabelle 5.3 erwähnt), und dass Ba einen ähnlichen Effekt auf die elektrischen Eigenschaften hat wie Zr. Es reduziert im untersuchten Bereich ebenfalls die remanente Polarisation. In Abbildung 5.14(d) wird die Koerzitivfeldstärke von 150 nm dicken polykristallinen PZT- und PBZT-Schichten über der remanenten Polarisation aufgetragen (s. auch [66]). Bei gleicher remanenter Polarisation ist die Koerzitivfeldstärke der PBZT-Schichten stets höher als jene der PZT-Schichten.

5.5. Leckstrommessungen

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Leckstrommessungen an polykristallinen PZT- und PBZT-Schichten präsentiert. Die Messungen wurden wie in Abschnitt 3.2 beschrieben durchgeführt.

5.5.1. Blei-Zirkonat-Titanat (PZT)

Abbildung 5.15(a) zeigt in einer logarithmischen Auftragung das Leckstromverhalten der Schicht PZT(30/70) mit einer Dicke von 151 nm über dem angelegten elektrischen Feld. Die linke Hälfte zeigt das Verhalten mit Pt als Kathode, die rechte Seite das Verhalten mit Ir als Kathode. Ohne angelegtes Feld beobachtet man einen Leckstrom als Folge der

5. Polykristalline perowskitische Dünnschichten

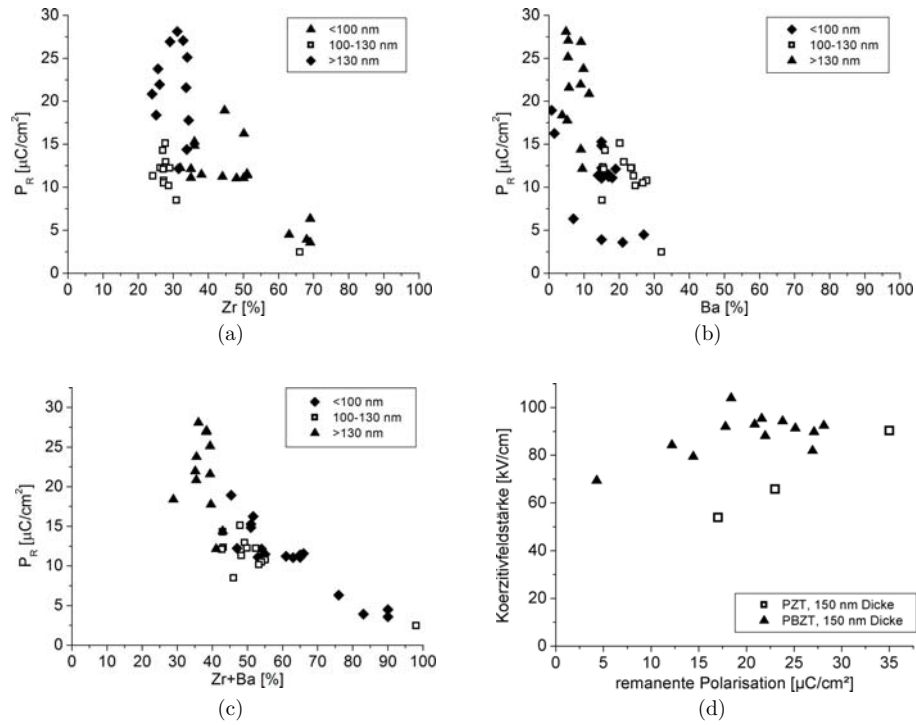


Abbildung 5.14.: (a) Auftragung der remanenten Polarisation (P_r) über dem Zirkongehalt auf dem B-Platz.
 (b) Auftragung der remanenten Polarisation (P_r) über dem Bariumgehalt auf dem A-Platz.
 (c) Auftragung der remanenten Polarisation (P_r) über der Summe des Zirkongehalts auf dem B-Platz und dem Bariumgehalt auf dem A-Platz.
 (d) Auftragung der Koerzitivfeldstärke (E_c) über der remanenten Polarisation (P_r) von 150 nm dicken polykristallinen PZT- und PBZT-Schichten.
 In den Diagrammen (a)-(c) sind unterschiedliche Dickenbereiche jeweils durch unterschiedliche Symbole kenntlich gemacht.

Nachweisgrenze des Elektrometers. Schon beim ersten angelegten Feld sieht man einen Leckstrom größer als 10^{-5} A/cm^2 , ab 25 kV/cm wächst der Leckstrom in der Schottky-Auftragung (Abb. 5.15(b)) linear an. Der Leckstrom ist mit Ir als Kathode minimal höher als mit Pt als Kathode. Er beträgt bei 100 kV/cm $3 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$.

Abbildung 5.15(c) zeigt in einer logarithmischen Auftragung das Leckstromverhalten der Schicht PZT(41/59) mit einer Dicke von 155 nm über dem angelegten elektrischen Feld. In der Schottky-Auftragung (Abb. 5.15(d)) beobachtet man ein lineares Verhalten oberhalb von 36 kV/cm. Der Leckstrom ist mit Pt als Kathode minimal höher als mit Ir als Kathode. Er beträgt bei 100 kV/cm $6 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem Wert der Schicht PZT(30/70) ($3 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$).

5.5.2. Blei-Barium-Zirkonat-Titanat (PBZT)

Abbildung 5.16(a) zeigt in einer logarithmischen Auftragung das Leckstromverhalten der Schicht PBZT(90/10)(26/74) mit einer Dicke von 145 nm über dem angelegten elektrischen Feld. Die linke Hälfte zeigt das Verhalten mit Pt als Kathode, die rechte Seite das Verhalten mit Ir als Kathode. In der Schottky-Auftragung (Abb. 5.16(b)) beobachtet man ein größtenteils lineares Verhalten oberhalb von 25 kV/cm. Der Leckstrom ist mit Pt als Kathode minimal höher als mit Ir als Kathode. Er beträgt bei 100 kV/cm $2 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$. Dieser Wert ist um eine Größenordnung kleiner als der Wert von PZT(30/70).

Abbildung 5.16(c) zeigt in einer logarithmischen Auftragung das Leckstromverhalten der Schicht PBZT(95/5)(33/67) mit einer Dicke von 178 nm über dem angelegten elektrischen Feld. In der Schottky-Auftragung (Abb. 5.16(d)) beobachtet man ein lineares Verhalten schon oberhalb von 16 kV/cm. Bei Feldstärken oberhalb von 120 kV/cm nimmt der Leckstrom jedoch stärker zu als in der Schottky-Näherung berechnet. Der Leckstrom ist mit Ir als Kathode minimal höher als mit Pt als Kathode. Er beträgt bei 100 kV/cm $8 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$, ein sehr guter Wert, der an die Vorgaben für die industrielle Massenfertigung heranreicht.

Abschließend lässt sich festhalten, dass beide PBZT-Schichten geringere Leckströme zeigen als die PZT-Schichten, deren Werte etwa auf einem Niveau liegen. Die Werte der PBZT-Schichten unterscheiden sich recht stark, hierbei zeigt die Probe mit dem geringeren Ba- und dem höheren Zr-Gehalt einen sehr geringen Leckstrom von nur $8 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$.

5.6. Schlussbetrachtung

Zur abschließenden Bewertung der erzielten Ergebnisse mit polykristallinen Schichten können diese mit Werten aus der Literatur verglichen werden. Torii et al. haben im Jahr 1992 gesputtertes PBZT untersucht [67]. Schicht 1 wurde bei 200 °C gesputtert und für

5. Polykristalline perowskitische Dünnschichten

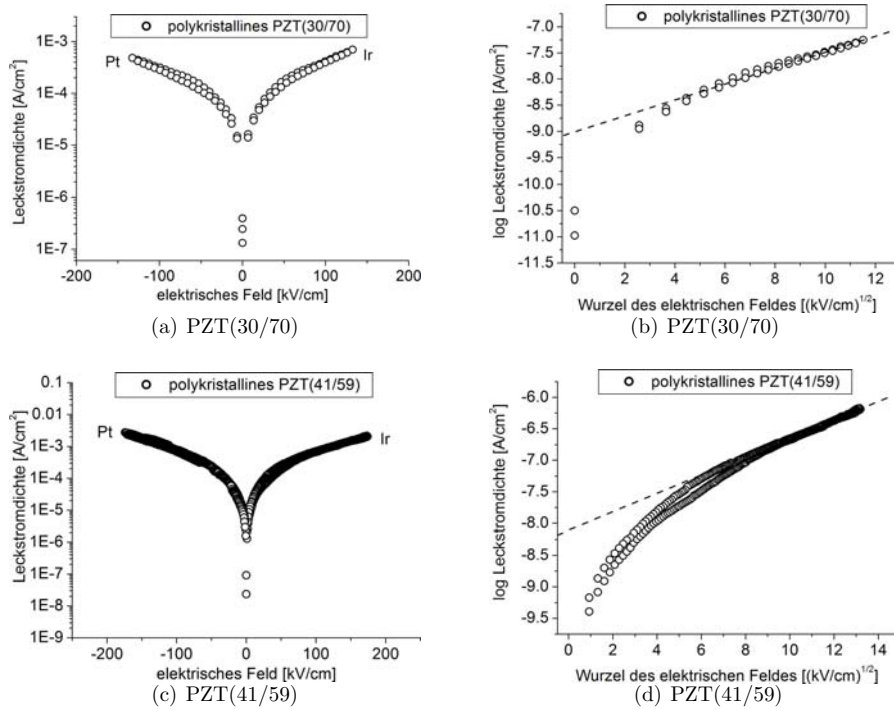


Abbildung 5.15.: (a) Auftragung des Leckstromverhaltens der Schicht PZT(30/70) mit einer Dicke von 151 nm über dem angelegten elektrischen Feld. Bei positivem Feld ist Ir die Kathode, bei negativem Feld ist Pt die Kathode.
 (b) Schottky-Auftragung des Leckstromverhaltens von PZT(30/70).
 (c) Auftragung des Leckstromverhaltens der Schicht PZT(41/59) mit einer Dicke von 155 nm über dem angelegten elektrischen Feld. Bei positivem Feld ist Ir die Kathode, bei negativem Feld ist Pt die Kathode.
 (d) Auftragung des Leckstromverhaltens von PZT(30/70).

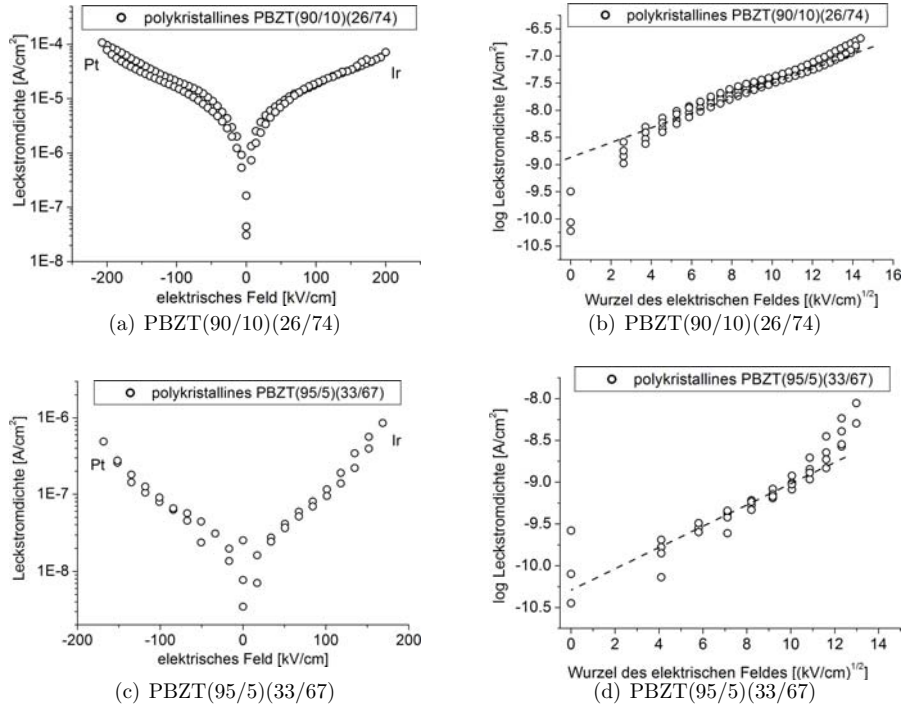


Abbildung 5.16.: (a) Auftragung des Leckstromverhaltens der Schicht PBZT(90/10)(26/74) mit einer Dicke von 145 nm über dem angelegten elektrischen Feld. Bei positivem Feld ist Ir die Kathode, bei negativem Feld ist Pt die Kathode. (b) Schottky-Auftragung des Leckstromverhaltens von PBZT(90/10)(26/74). (c) Auftragung des Leckstromverhaltens der Schicht PBZT(95/5)(33/67) mit einer Dicke von 178 nm über dem angelegten elektrischen Feld. Bei positivem Feld ist Ir die Kathode, bei negativem Feld ist Pt die Kathode. (d) Schottky-Auftragung des Leckstromverhaltens von PBZT(95/5)(33/67).

5. Polykristalline perowskitische Dünnschichten

2 h bei 550 °C ausgeheilt, Schicht 2 wurde bei 600 °C gesputtert. Tabelle 5.4 zeigt die veröffentlichten Eigenschaften beider Proben. Die elektrischen Daten beziehen sich auf eine Messfrequenz von 10 kHz bei Raumtemperatur.

Diese Schichten haben mit 0,44 einen höheren Zr-Gehalt als die Schichten dieser Arbeit

Name	Schicht 1	Schicht 2
Sputtertemperatur	200 °C	600 °C
Ausheiltemperatur	550 °C für 2 h	-
Dicke	200 nm	100 nm
Ba _x	0,45	0,39
Zr _y	0,44	0,44
$\frac{Pb+Ba}{Zr+Ti}$	0,9	1,5
Kristallorientierung	(111)	zufällig gleichverteilt
Leckstrom bei 100 kV/cm	$1,08 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$	
Permittivität	175	470
dielektrischer Verluste	0,065	0,045
remanente Polarisaton		$22,4 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$
Koerzitivfeldstärke		400 kV/cm

Tabelle 5.4.: Daten gesputterter PBZT-Schichten von Torii et al. [67]. Die elektrischen Daten beziehen sich auf eine Messfrequenz von 10 kHz bei Raumtemperatur.

(ca. 0,3) und mit 0,39 und 0,45 einen viel höheren Ba-Gehalt als die hier vorgestellten Schichten (0,05 - 0,10). Umso erstaunlicher ist es, dass die Koerzitivfeldstärke von Schicht 2 mit 400 kV/cm extrem hoch ausfällt. Durch die größere Nähe zum Bariumtitanat wird ein viel geringerer Wert erwartet. Dieser Wert bestätigt die in diesem Kapitel gefundene Aussage, dass Ba in PZT in polykristallinen Schichten nicht zu einer Verringerung der Koerzitivfeldstärke führt. Die remanente Polarisaton der gesputterten Schicht 2 ist mit $22,4 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$ den in dieser Arbeit erzielten Werten von 24 und $27 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$ (s. Tabelle 5.6) sehr ähnlich. Die Permittivität ist mit 470 vergleichsweise gering und die dielektrischen Verluste sind etwas höher als in den Schichten dieser Arbeit. Es bleibt zu vermuten, dass der Leckstrom von Schicht 2 recht hoch und deshalb nicht angegeben ist, der Leckstrom von PBZT(95/5)(33/67) ist mit $8 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ sogar geringer als $1,08 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ von Schicht 1, deren ferroelektrische Werte nicht angegeben sind. Abschließend kann man sagen, dass die in dieser Arbeit hergestellten Schichten von nachweislich vergleichsweise guter Qualität sind und dass Ba in polykristallinem PZT eher zu einer Erhöhung als zu einer Erniedrigung der Koerzitivfeldstärke führt. Dies steht in starkem Kontrast zum Verhalten in Keramiken, wo Ba und Zr die Koerzitivfeldstärke erniedrigen.

5.6. Schlussbetrachtung

PZT(35/65)-Schichten von Funakubo et al. zeigen bei einer Abscheidetemperatur von 590 °C und einer Feldstärke von 200 kV/cm einen Leckstrom von 10^{-3} A/cm² bei einer Dicke von 250 nm. Der Leckstrom nimmt laut den Autoren mit der Abscheidetemperatur ab [11].

In diesem Kapitel wurde der Einfluss des Bariums auf das Schichtwachstum, die strukturellen, dielektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften sowie auf das Leckstromverhalten dargelegt. Es ist gelungen, hochwertige polykristalline PZT- und PBZT-Dünnschichten herzustellen. Zur Vermeidung von hohen Leckströmen durch Bildung einer PbPt_x-Grenzschicht am Substrat wurden die 65 bis 180 nm dünnen Ferroelektrika auf Ir-beschichteten Siliziumsubstraten abgeschieden. Die Stöchiometrie $\frac{Pb+Ba}{Zr+Ti}$ lag dabei zwischen 1,00 und 1,10. Durch die Substitution mit Ba und einer kleinen Modifikation der Prozessparameter zeigt sich eine signifikante Verbesserung der Grenzschichtqualität, aus welcher im optimalen Fall ein Übertrag der Kristallorientierung vom Substrat zur Schicht resultiert. Bei einem Ba-Gehalt von 17 % verschiebt sich der morphotrope Phasenübergang von einem Zr-Gehalt von 0,52 zu einem Zr-Gehalt von 0,44 und die Tetragonalität der Einheitszelle nimmt ab, ähnliches wurde auch in Keramiken beobachtet. Morphologisch erhält man durch die Ba-Substitution in PZT an der Schichtoberfläche kleine spitze Körner ohne einzelne große Erhebungen, wie man sie in PZT beobachten kann. Dielektrisch besitzen die PBZT-Schichten konstante, vorspannungsfeldunabhängige und geringere dielektrische Verluste, die Permittivität von PBZT-Dünnschichten ist höher als jene von PZT und reicht hinauf bis zu Werten von 950. Ferroelektrisch beobachtet man in PBZT eine gegenüber PZT etwas verringerte remanente Polarisierung bei einer Koerzitivfeldstärke von ca. 90 kV/cm. Auf Tetragonalität, morphotropen Phasenübergang und remanente Polarisierung zeigt Ba in PZT einen ähnlichen Einfluss wie das Zr. Der Leckstrom bei 100 kV/cm konnte durch Substitution mit Ba deutlich auf Werte von bis zu $8 \cdot 10^{-8}$ A/cm² reduziert werden. Tabelle 5.6 führt zusammenfassend alle ermittelten Werte der polykristallinen Schichten auf.

5. Polykristalline perowskitische Dünnschichten

Probename										
	$\frac{\text{Pb+Ba}}{\text{Zr+Ti}}$									
PZT(30/70)	1,05	151	(100)	15,6	547	0,05	36	90	-5	$3 \cdot 10^{-4}$
PZT(41/59)	1,02	155	(100)	25,1	840	0,04	21	66	-13	$6 \cdot 10^{-4}$
PBZT(95/5)(33/67)	1,01	178	(100)+(110)	10,2	947	0,028	27	90	-17,5	$8 \cdot 10^{-8}$
PBZT(90/10)(26/74)	1,01	145	(100)	16,2	669	0,025	24	94	-14,5	$2 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 5.5.: Übersicht der Eigenschaften polykristalliner PZT-/PBZT-Dünnschichten

6. Epitaktische perowskitische Dünnschichten

In diesem Kapitel werden Untersuchungen an epitaktischen perowskitischen PZT- und PBZT-Dünnschichten auf STO/SRO-Substraten präsentiert und der Einfluss des Bariums auf die strukturellen, dielektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften sowie auf das Leckstromverhalten bestimmt. Alle epitaktischen Schichten wurden bei einer Temperatur von 680 °C und einem Reaktordruck von 2 mbar mittels MOCVD gewachsen.

Schichtdicken- und Stöchiometrie-Analyse

Für die heteroepitaktischen Schichten ist eine Analyse der Stöchiometrie per XRF nicht möglich, da das Substrat aus SrTiO_3 besteht und damit eine Analyse des Titangehalts der sehr viel dünneren ferroelektrischen Schicht unmöglich ist. Deshalb wurde die Stöchiometriebestimmung der heteroepitaktischen Schichten über Rutherford Backscattering (RBS, s. Abschnitt 3.2) durchgeführt. Im folgenden werden die Ergebnisse vorgestellt.

Die Abbildungen 6.2(a) bis 6.2(d) zeigen die Graphen der RBS-Messungen (schwarz) und deren Simulationen (rot, glatt) für vier epitaktische PZT- und PBZT-Schichten. Bei den PBZT-Schichten sieht man durch das zusätzliche Barium eine deutliche Stufe bei Channel 900. Wie man sieht, lassen sich die Daten sehr gut simulieren. Die Parameter der Simulation stellen sich reproduzierbar auf die in Tabelle 6.1 angegebenen Werte ein, wenn man alle Parameter vom Auswertungsprogramm [68] parallel optimieren lässt. Die Strontiumruthenat-Elektrode wurde dabei als ideal stöchiometrisch angenommen und ihre Dicke den Messdaten angepasst. Es ergaben sich Schichtdicken des SRO von etwa 40 nm. Das STO-Substrat ging mit idealer Stöchiometrie und 0,5 mm Dicke in die Simulation ein (vgl. Abb. 6.1).

Tabelle 6.1 listet die nahezu stöchiometrischen epitaktischen PZT- und PBZT-Schichten auf STO/SRO-Substraten mit ihrem Namen, Zusammensetzung und ihrer Dicke auf. Die Daten wurden aus RBS-Messungen gewonnen. Sowohl die PZT- als auch die PBZT-Schichten wurden jeweils nach Zirkongehalt sortiert. Die Schicht PZT(31/69) zeigt einen etwas größeren Bleiüberschuss, für alle anderen Schichten weicht die Zusammensetzung um weniger als $\pm 15\%$ von der idealen Stöchiometrie ab.

6. Epitaktische perowskitische Dünnschichten

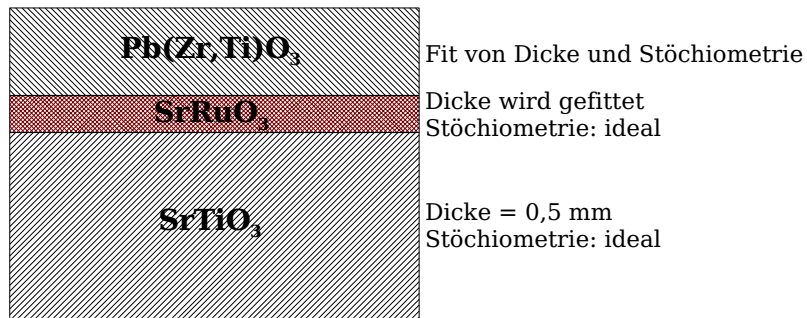


Abbildung 6.1.: Schematische Darstellung der Schichtfolge der per RBS analysierten Proben mit Angabe der Fitvorgaben und Fitvariablen.

Probenname	Pb [%]	Ba [%]	Zr [%]	Ti [%]	$\frac{Pb+Ba}{Zr+Ti}$	Dicke [nm]
PZT(27/73)	100	0	27	73	0,86	119
PZT(29/71)	100	0	29	71	0,97	111
PZT(31/69)	100	0	31	69	1,33	116
PBZT(82/18)(24/76)	82	18	24	76	1,03	108
PBZT(78/22)(26/74)	78	22	26	74	1,04	107
PBZT(82/18)(26/74)	82	18	26	74	1,11	112
PBZT(89/11)(29/71)	89	11	29	71	0,99	113

Tabelle 6.1.: Zusammensetzungen und Dicken epitaktischer PZT- und PBZT-Dünnschichten auf STO/SRO-Substraten, jeweils nach Zirkongehalt sortiert.

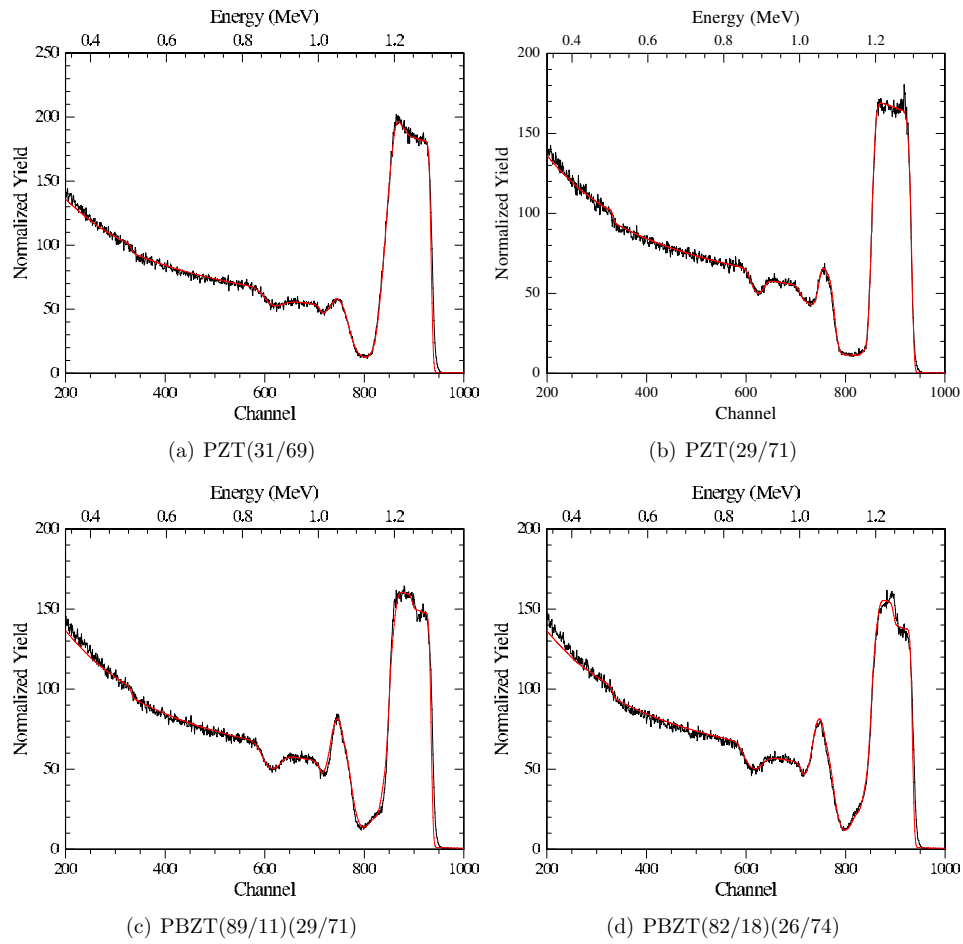


Abbildung 6.2.: RBS-Messungen (schwarz) und Simulationen (rot, glatt) der epitaktischen Schichten (a) PZT(31/69), (b) PZT(29/71), (c) PBZT(89/11)(29/71) und (d) PBZT(82/18)(26/74). Bei den PBZT-Schichten sieht man durch das zusätzliche Barium eine deutliche Stufe bei Channel 900.

6.1. Strukturelle Eigenschaften

In diesem Abschnitt wird die Änderung der Kristallstruktur durch das Hinzufügen von Ba zu PZT anhand von Röntgen- 2Θ - ω -Messungen und *Reciprocal Space Mappings* (RSMs) diskutiert.

Röntgen- 2Θ - ω -Messungen

Die Abbildungen 6.3(a) bis 6.3(d) zeigen die Röntgendiffraktogramme der epitaktischen PZT- und PBZT-Dünnschichten aus Abb. 6.2(a) bis 6.2(d), Abbildung 6.3(e) zeigt ein typisches 3D-Polardiagramm einer ferroelektrischen Dünnschicht (PZT(29/71)) bei der Peakposition von PBZT(002). Die vier diskreten Reflexe zeigen das Vorhandensein von Hetero-Epitaxie an. Wären die Dünnschichten lediglich texturiert, sähe man im Polardiagramm einen Ring. Die Schärfe der Peaks im Polardiagramm ist ein Maß für die Güte des Kristalls. Ein Polardiagramm des Substrates STO ergäbe schmalere und höhere Reflexe.

In den Röntgendiffraktogrammen 6.3(a) und 6.3(d) zeigt sich, dass auch bei epitaktischem Wachstum im Falle überstöchiometrischer Bleigehalte sich oft noch geringe Anteile von PbO bilden. Interessant ist, dass sogar in Abb. 6.3(c) ein kleiner PbO-Reflex beobachtet wird, obwohl die mittlere Stöchiometrie der Schicht, $\frac{Pb+Ba}{Zr+Ti}$, nur 0,99 beträgt. Die leicht unterstöchiometrische Schicht PZT(29/71) aus Abb. 6.3(b) zeigt keinen PbO-Reflex. Durch die große Gitterkonstante des SRO senkrecht zur Substratebene überlappt dessen Röntgenreflex bei der (001)/(100)-Position stark mit dem der a-Domäne (PZT(100)) und etwas mit dem der c-Domäne (PZT(001)) des PZT/PBZT. Bei den (002)/(200)-Peaks ist die Trennung der Reflexe etwas besser möglich, aber eine Peaksimulation (*fitting*) durch angepasste Voigt-Profile ist immer noch nötig und nicht immer eindeutig.

Reciprocal Space Mapping

Eine bessere Methode zur Bestimmung der Gitterparameter von epitaktischen Schichten ist das *Reciprocal Space Mapping* (RSM, s. Abschnitt 3.2). Dort ist der PZT/PBZT-Reflex der c-Domäne von den Substratreflexen separiert und man kann die Gitterparameter $a_{\parallel}$ parallel zur Substratebene (*in-plane*) und $c_{\perp}$ senkrecht zur Substratebene (*out-of-plane*) bestimmen. Der mit dem SRO-Peak überlappende (200)-Peak von PZT/PBZT in den 2Θ - ω -Scans gehört zum Gitterparameter $a_{\perp}$, welcher die a-Domänen charakterisiert. Aus 2Θ - ω -Scans bekommt man demnach bei Aufspaltung der Reflexe die Werte für $a_{\perp}$ und $c_{\perp}$, welche aus verschiedenen Domänen stammen. Aus RSMs kann man sowohl $c_{\perp}$ und $a_{\parallel}$ der c-Domänen als auch $c_{\parallel}$ und $a_{\perp}$ der a-Domänen erhalten. Wegen der starken Überlappung von dem hohen SRO-Peak und den schwachen Reflexen der a-Domänen beschränke ich mich im folgenden auf die Bestimmung von $c_{\perp}$ und $a_{\parallel}$ der c-Domänen.

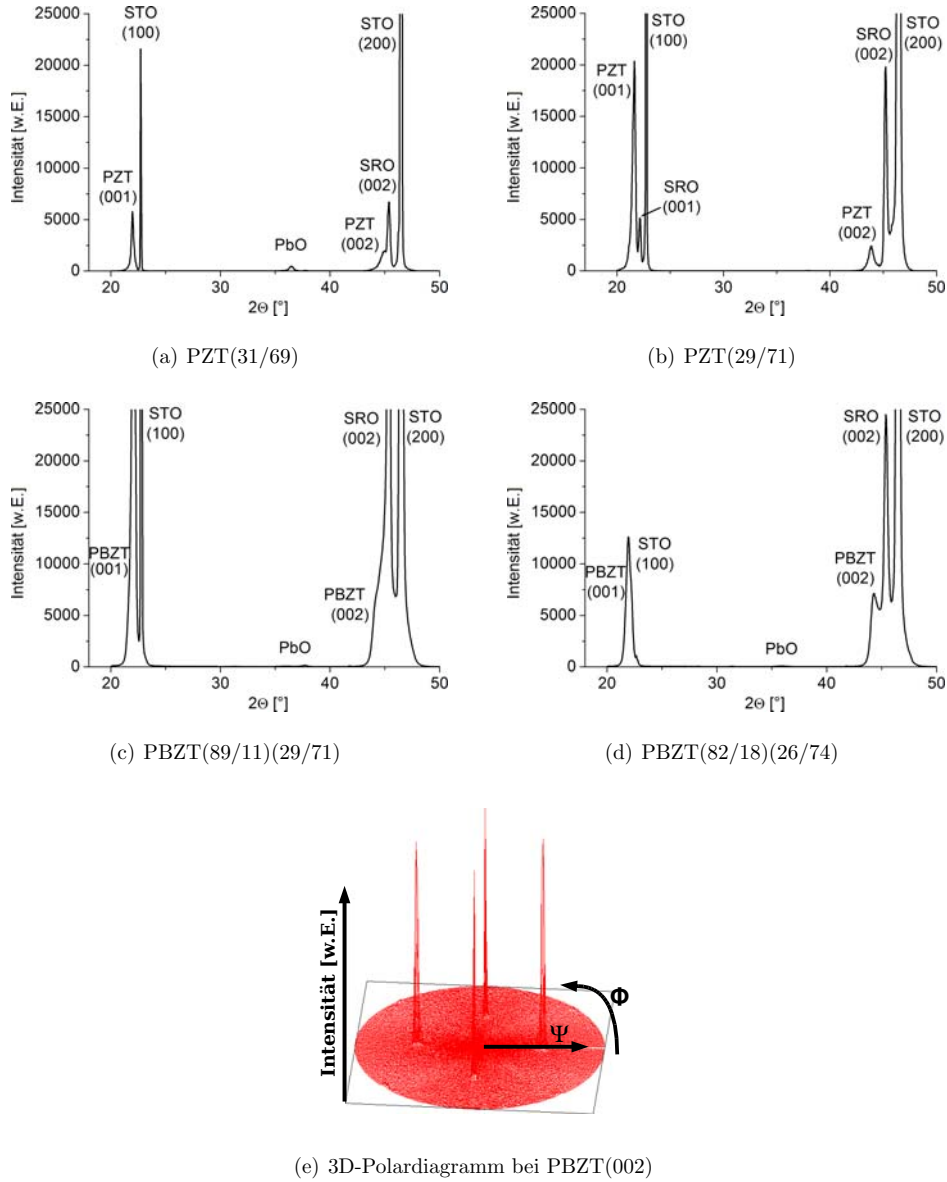


Abbildung 6.3.: Röntgendiffraktogramme der epitaktischen Schichten (a) PZT(31/69), (b) PZT(29/71), (c) PBZT(89/11)(29/71), (d) PBZT(82/18)(26/74). (e) Typisches 3D-Polardiagramm einer ferroelektrischen Dünnschicht (PZT(29/71)) bei der Peakposition von PBZT(002)

6. Epitaktische perowskitische Dünnschichten

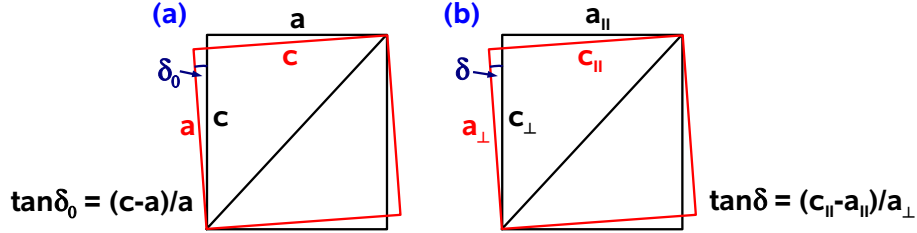


Abbildung 6.4.: (a) Verkipfung δ_0 einer tetragonalen Einheitszelle bei Ausrichtung als a-Domäne im spannungsfreien Zustand. (b) Die reale Verkipfung δ mit $a_{\perp} \geq a_{\parallel}$ und $c_{\perp} \leq c_{\parallel}$ aufgrund von Spannungen.

In einem vorwiegend c-Achsen-orientierten Kristall können sich verkippte a-Domänen bilden (s. Abbildung 6.4). Querschnitts-TEM-Aufnahmen deuten darauf hin, dass die Grenzschichten von a- und c-Domänen entlang der (101)-Ebenen verlaufen [69, 70]. Der theoretische Kippwinkel δ_0 der Elementarzellen einer a-Domäne berechnet sich zu

$$\delta_0 = \arctan \left(\frac{c-a}{a} \right) = \arctan \left(\frac{c}{a} - 1 \right), \quad (6.1)$$

für den spannungsfreien Zustand ($c_{\perp} = c_{\parallel}$ und $a_{\perp} = a_{\parallel}$). Die hier betrachteten Dünnschichten stehen aufgrund der Gitteranpassung an das Substrat unter einer substratinduzierten Druckspannung (engl.: *compressive strain*). Die Tetragonalität der a-Domänen-Gitterzellen ist durch den *compressive strain* gegenüber den Gitterzellen der c-Domänen reduziert. Dadurch ergibt sich eine geänderte Formel für den Kippwinkel:

$$\delta_{\text{exakt}} = \arctan \left(\frac{c_{\parallel} - a_{\parallel}}{a_{\perp}} \right). \quad (6.2)$$

Der für den spannungsfreien Zustand berechnete theoretische Kippwinkel δ_0 kann deshalb nicht mit dem graphisch bestimmten Kippwinkel δ übereinstimmen. Die Verkipfung der a-Domänen sieht man als Aufspaltung der a-Domänen-Peaks im *Reciprocal Space Mapping* in Abbildung 6.5 nahe dem STO(004)-Reflex. Die Punkte a1 und a3 zeigen die Reflexe der verkippten a-Domänen entlang des Substratwinkels ω , der Punkt a2 zeigt die Projektion der senkrecht zum Substratwinkel ω verkippten a-Domänen. Sein Auftreten kommt durch die begrenzte Auflösung der Röntgenapparatur zustande. Die Verkipfung der a-Domänen kann man in dieser Auftragung leicht quantitativ bestimmen, da der Kippwinkel des Substrats ω in sehr guter Näherung proportional zu Q_x ist (s. Abbildung 6.5). In der Mitte des Reflexes im RSM stimmen Substratwinkel und Kippwinkel der Domänen überein. Auch im RSM nahe dem STO(204)-Peak in Abbildung 6.6 äußert sich die Verkipfung durch eine Aufspaltung entlang der ω -Achse, die in diesem Diagramm von links oben nach rechts unten verläuft. Durch das gedrehte Diagramm ist die quantitative Bestimmung des

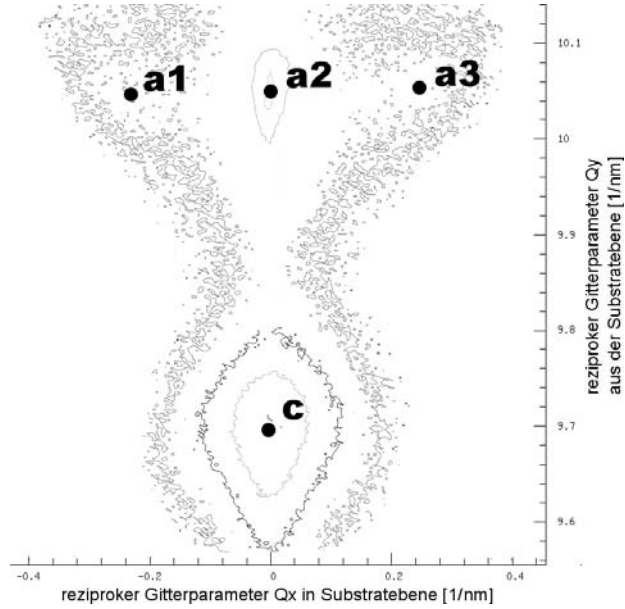


Abbildung 6.5.: Aufspaltung des a-Domänen-Peaks (a1, a2, a3) im *Reciprocal Space Mapping* nahe STO(004). c bezeichnet den Reflex der PZT-Schicht in c-Domänen-Richtung.

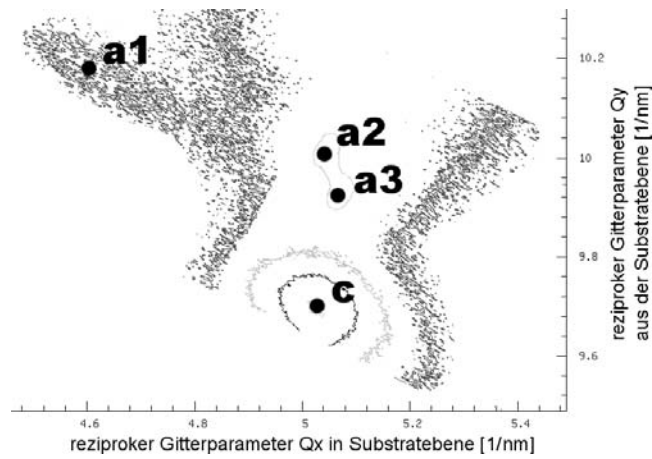


Abbildung 6.6.: Aufspaltung des a-Domänen-Peaks (a1, a2, a3) im *Reciprocal Space Mapping* nahe STO(204). c bezeichnet den Reflex der PZT-Schicht in c-Domänen-Richtung.

6. Epitaktische perowskitische Dünnschichten

Winkels nicht so einfach wie nahe dem STO(004)-Reflex, aber dennoch möglich. Aus den reziproken Gitterparametern Q_x und Q_y lassen sich durch Invertierung der Werte und Einberechnung der Millerschen Indizes die Gitterparameter $a_{\parallel}$, $a_{\perp}$, $c_{\parallel}$ und $c_{\perp}$ berechnen.

Mit einem geeigneten Messaufbau lässt sich auch der Volumenanteil von a- und c-Domänen berechnen, dies wurde von Saito et al. an 200 nm dicken $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,3}\text{Ti}_{0,7})\text{O}_3$ -Schichten, die per MOCVD auf (001) STO-Substraten hergestellt wurden, durchgeführt [71]. Die Autoren berichten von einem Volumenanteil von 29 % an a-Domänen. Bei (101) und (111)-orientierten Substraten beträgt der Anteil an nicht der Substratorientierung folgenden Domänen nur etwa 6 %. Die quantitative Bestimmung des Volumenanteils der Domänen ist aus den folgenden Messungen aufgrund des Messaufbaus leider nicht möglich, man sieht jedoch eine unterschiedliche Anzahl von Höhenlinien bzgl. a- und c-Domänen in den RSMs zu PZT und PBZT.

SRO/STO-Substrate

Abbildung 6.7 zeigt das aus zwei Messungen zusammengesetzte *Reciprocal Space Mapping* der verwendeten SRO(001)/ STO(100)-Substrate nahe dem STO(004)-Reflex. In der Mitte sind oben die STO-Substratpeaks der Linien $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ und $\text{Cu-K}_{\alpha 2}$ zu sehen, oberhalb der Bildmitte der etwas breitere Peak der SRO-Schicht, ebenfalls durch die Überlagerung der $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ - und $\text{Cu-K}_{\alpha 2}$ -Linien vertikal in die Länge gezogen. Unterhalb des SRO-Peaks sieht man noch Substratreflexe der Linien $\text{W-L}_{\alpha 1+\alpha 2}$ (von der Wolfram-Kathode, oberer Peak) und $\text{Cu-K}_{\beta 1+\beta 2}$ (unterer Peak). Den „Ausläufer“ der STO-Peaks nach unten erhält man durch Bremsstrahlung, die ohne Einsatz eines Monochromators ebenfalls zum Spektrum beiträgt.

In Abbildung 6.8 sieht man das aus zwei Messungen zusammengesetzte *Reciprocal Space Mapping* (s. Abschnitt 3.2) der verwendeten SRO(001)/ STO(100)-Substrate nahe dem STO(204)-Reflex. Jedem Peak aus Abbildung 6.7 kann durch geometrische Überlegungen ein Peak in dieser Abbildung zugeordnet werden. Alle Reflexe des kubischen STOs liegen auf einer Linie, welche von links unten nach rechts oben verläuft. Der breite Reflex des eigentlich als pseudokubisch betrachteten SROs liegt nun rechts neben dieser Linie. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die vorliegenden durch gepulste Laserabscheidung hergestellten SRO-Schichten eine größere Einheitszelle als in der Literatur angegeben ($61,2 \text{ \AA}^3$ zu $60,7 \text{ \AA}^3$) [28, 29] besitzen. Durch Anpassung an das Substrat in a-b-Richtung wird das SRO tetragonal verzerrt. Die vertikale Verschiebung des SRO-Peaks gegenüber dem STO-Peak ist auf die größere c-Achse zurückzuführen.

Die Abbildungen 6.7 und 6.8 zeigen alle Eigenschaften nachfolgender RSM-Messungen, die nicht von abgeschiedenen ferroelektrischen Dünnschichten oder deren Nachbehandlung herrühren und sind zur korrekten Deutung der *Reciprocal Space Mappings* der ferroelektrischen Dünnschichten notwendig.

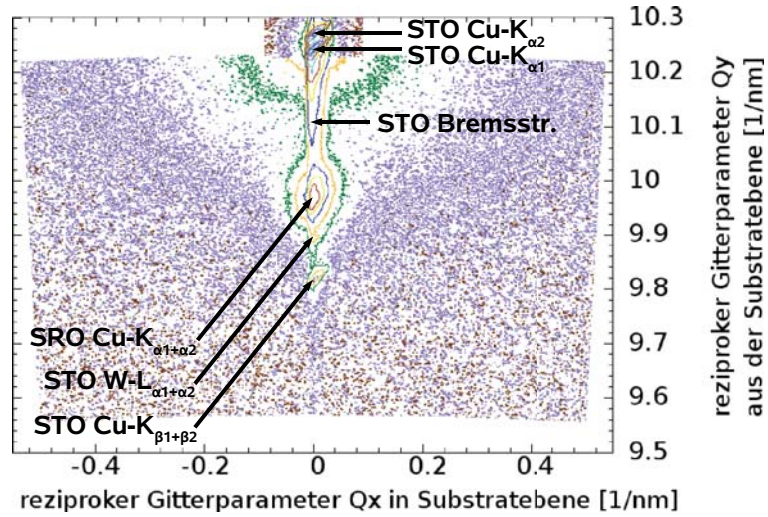


Abbildung 6.7.: Aus zwei Messungen zusammengesetztes *Reciprocal Space Mapping* eines SRO(001)/STO(100)-Substrates nahe dem STO(004)-Peak. Verschiedene Höhen werden jeweils durch verschiedene Farben kenntlich gemacht.

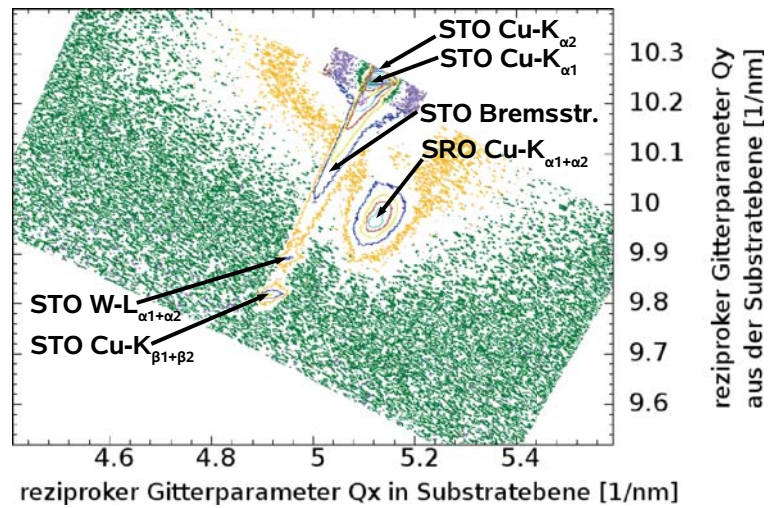


Abbildung 6.8.: Aus zwei Messungen zusammengesetztes *Reciprocal Space Mapping* eines SRO(001)/STO(100)-Substrates nahe dem STO(204)-Peak. Verschiedene Höhen werden jeweils durch verschiedene Farben kenntlich gemacht.

PZT(27/73)

Abbildung 6.9 stellt das aus zwei Messungen zusammengesetzte *Reciprocal Space Mapping* der epitaktischen unterstöchiometrischen PZT(27/73)-Schicht auf SRO(001)/STO(100)-Substrat nahe dem STO(004)-Reflex dar. Oben in der Mitte sieht man wie in Abbildung 6.7 die Cu-K $_{\alpha 1}$ - und Cu-K $_{\alpha 2}$ -Peaks von STO, darunter deren Verlängerung durch die Bremsstrahlung und den SRO(004)-Peak, sowie die kleinen Peaks von W-L $_{\alpha 1+\alpha 2}$ und Cu-K $_{\beta 1+\beta 2}$. Der breite Peak ganz unten zeigt den PZT(004)-Reflex. Dieser hat eine überwiegend kreisförmige Gestalt, das heißt, dass der Peak nicht aufspaltet, die Schicht ist also überwiegend c-Achsen-orientiert. Oberhalb des SRO-Peaks jedoch sieht man rechts und links eine Verbreiterung, die von einem aufgespaltenen PZT(400)-Peak herrührt. Der mittlere Peak der Aufspaltung verbirgt sich unter dem Bremsstrahlungsausläufer der STO-Peaks. Der experimentelle Kippwinkel wird aus dieser Abbildung graphisch zu 1,42° bestimmt.

Abbildung 6.10 zeigt das aus zwei Messungen zusammengesetzte *Reciprocal Space Mapping* der selben epitaktischen PZT(27/73)-Schicht auf einem SRO(001)/STO(100)-Substrat nahe dem STO(204)-Reflex. Zusätzlich zu den in Abbildung 6.8 erklärten Reflexen (dünne Beschriftung) sieht man unten einen großen Peak von PZT(204), sowie links oben einen breiten und schwachen Reflex der aufgespaltenen PZT(402)-Orientierung (in der schematischen Abbildung 6.6 mit a1 bezeichnet). Die beiden anderen zu dieser Aufspaltung gehörenden Reflexe (a2 und a3 in Abbildung 6.6) sind unter dem Peak von SRO und der Verlängerung des STO-Peaks nicht erkennbar. Durch die Position des c-Domänen-Peaks (Peak c aus Abb. 6.6: aus Qx lässt sich $a_{\parallel}$ berechnen und aus Qy $c_{\perp}$) ergibt sich eine Tetragonalität c/a von 1,036 und daraus errechnet sich der theoretische Kippwinkel $\delta_0 = \arctan\left(\frac{c}{a} - 1\right)$ der a-Domänen zu 2,07°. Hierbei wurden $c_{\perp}$ für c und $a_{\parallel}$ für a eingesetzt. Um den experimentell ermittelten Wert von $\delta = 1,42^\circ$ durch Berechnung aus den Gitterparametern zu erhalten, müsste man die Formel $\delta_{\text{exakt}} = \arctan\left(\frac{c_{\parallel} - a_{\parallel}}{a_{\perp}}\right)$ anwenden. $c_{\parallel}$ ist jedoch nicht bestimmbar, da die Reflexe von SRO und STO den Punkt a2 aus der schematischen Abbildung 6.6 verdecken, dessen Qx zur Bestimmung von $c_{\parallel}$ benötigt wird. Deshalb wird die vereinfachte Formel $\delta_0 = \arctan\left(\frac{c_{\perp}}{a_{\parallel}} - 1\right)$ benutzt, in der die durch schichtinternen Stress geänderten Gitterparameter in die Formel für den stressfreien Zustand eingesetzt werden. So gesehen drückt der Unterschied zwischen dem experimentell ermittelten Wert δ und dem hier berechneten δ_0 die Auswirkung des schichtinternen Stresses auf die Verkipfung der a-Domänen aus. δ_{exakt} muss jedoch mit dem experimentell ermittelten Wert δ übereinstimmen. Im Umkehrschluss ließe sich dann aus dem experimentell ermittelten δ nach Formel 6.2 $c_{\parallel}$ ermitteln: $c_{\parallel} = \tan \delta \cdot a_{\perp} + a_{\parallel}$

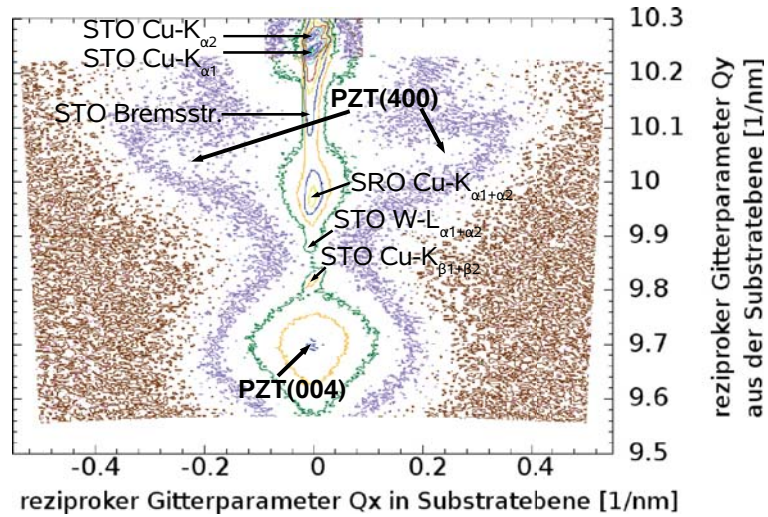


Abbildung 6.9.: Aus zwei Messungen zusammengesetztes *Reciprocal Space Mapping* der epitaktischen PZT(27/73)-Schicht auf SRO(001)/STO(100)-Substrat nahe dem STO(004)-Peak. Verschiedene Höhen werden jeweils durch verschiedene Farben kenntlich gemacht.

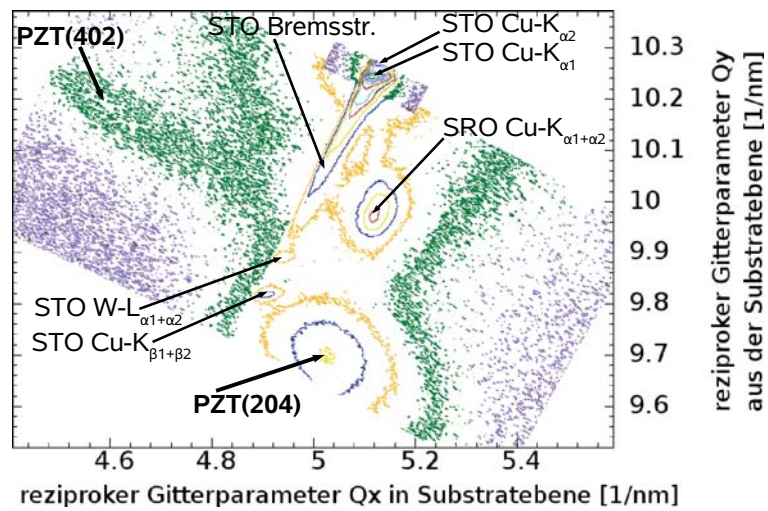


Abbildung 6.10.: Aus zwei Messungen zusammengesetztes *Reciprocal Space Mapping* der epitaktischen PZT(27/73)-Schicht auf SRO(001)/STO(100)-Substrat nahe dem STO(204)-Peak. Verschiedene Höhen werden jeweils durch verschiedene Farben kenntlich gemacht.

PZT(29/71)

In Abbildung 6.11 sieht man das *Reciprocal Space Mapping* der epitaktischen PZT(29/71)-Schicht auf SRO(001)/STO(100)-Substrat nahe dem STO(004)-Reflex (nur zum Teil im Bild). Ganz unten der breite Peak zeigt den PZT(004)-Reflex. Dieser ist etwas breiter als jener in Abbildung 6.9, hat aber immer noch eine überwiegend kreisförmige Gestalt, das heißt, dass der Peak fast nicht aufspaltet, die Schicht ist überwiegend c-Achsen-orientiert. Oberhalb des SRO-Peaks sieht man wie in Abbildung 6.9 rechts und links eine Verbreiterung, die von einem aufgespaltenen PZT(400)-Peak herrührt. Der mittlere Peak der Aufspaltung verbirgt sich auch hier unter dem Bremsstrahlungsausläufer der STO-Peaks. Der experimentelle Kippwinkel wird aus dieser Abbildung graphisch zu $1,58^\circ$ bestimmt. Dies ist ein wenig mehr als bei PZT(27/73), jene Schicht ist zudem Blei-unterstöchiometrisch.

Abbildung 6.12 stellt das *Reciprocal Space Mapping* dieser epitaktischen PZT(29/71)-Schicht nahe dem STO(204)-Reflex (nur teilweise im Bild) dar. Unten sieht man einen großen Peak von PZT(204), sowie links oben den breiten und schwachen Reflex der aufgespaltenen PZT(402)-Orientierung (in der schematischen Abbildung 6.6 mit a1 bezeichnet). Auch hier sind die beiden anderen zu dieser Aufspaltung gehörenden Reflexe (a2 und a3 in Abbildung 6.6) unter dem Peak von SRO und der Verlängerung des STO-Peaks nicht erkennbar. Der diagonale Streifen im Bild ist ein Reflex der polykristallinen Platin-Oberelektrode, welche die Probe PZT(27/73) aus Abbildung 6.10 zur Zeit der Messung noch nicht hatte. Durch die Position vom c-Domänen-Peak berechnet sich die Tetragonalität c/a zu 1,037 und der theoretische Kippwinkel der a-Domänen zu $2,10^\circ$. Wie auch bei der Schicht PZT(27/73) erklärt sich der Unterschied von theoretischem und experimentellem Kippwinkel unter anderem aus dem *compressive strain* (der substratinduzierten Druckspannung).

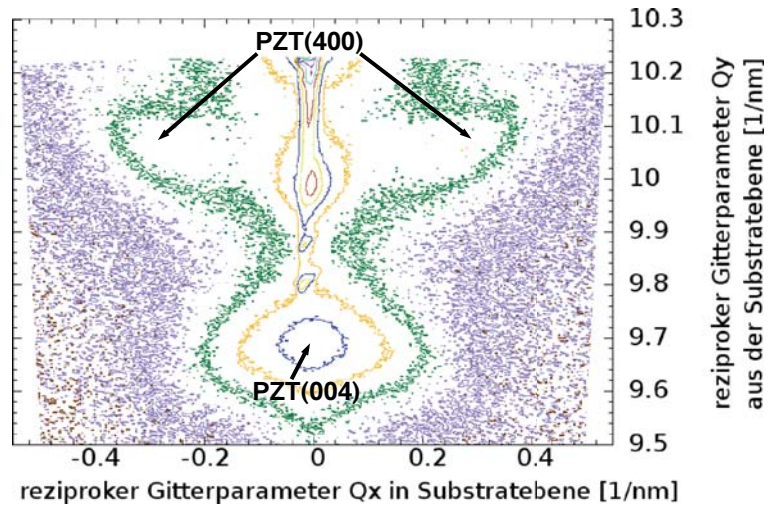


Abbildung 6.11.: *Reciprocal Space Mapping* der epitaktischen PZT(29/71)-Schicht auf SRO(001)/STO(100)-Substrat nahe dem STO(004)-Peak. Verschiedene Höhen werden jeweils durch verschiedene Farben kenntlich gemacht.

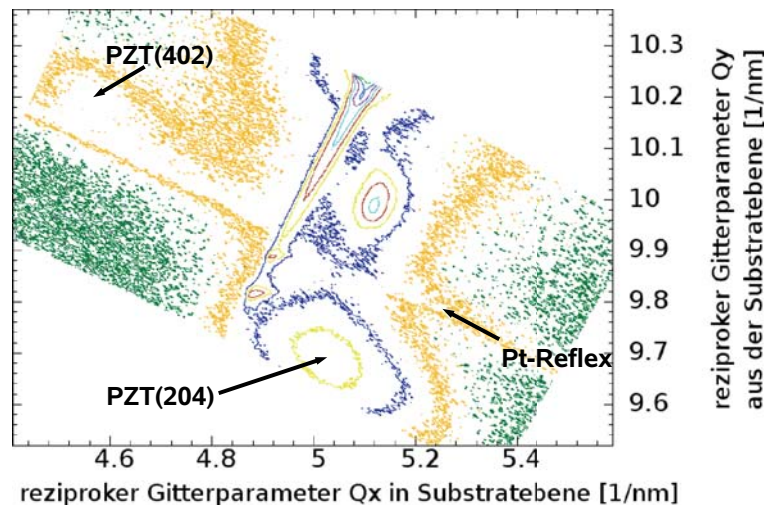


Abbildung 6.12.: *Reciprocal Space Mapping* der epitaktischen PZT(29/71)-Schicht auf SRO(001)/STO(100)-Substrat nahe dem STO(204)-Peak. Verschiedene Höhen werden jeweils durch verschiedene Farben kenntlich gemacht.

PBZT(89/11)(29/71)

Abbildung 6.13 zeigt das aus zwei Messungen zusammengesetzte *Reciprocal Space Mapping* der epitaktischen PBZT(89/11)(29/71)-Schicht auf SRO(001)/STO(100)-Substrat nahe dem STO(004)-Reflex. Im Vergleich zu den PZT-Daten aus den Abbildungen 6.9 und 6.11 fällt auf, dass der Reflex von PBZT(004) in der vorliegenden Grafik im Vergleich zu den Reflexen von PZT(004) breiter und flacher geworden und nach oben verschoben ist, jener von PBZT(400) ist eher schmaler geworden und leicht nach unten verschoben. Dies liegt daran, dass das Verhältnis der Gitterparameter c/a durch die Zugabe von Ba zu PZT wie auch in den polykristallinen Dünnschichten kleiner geworden ist (s. Tabelle 6.2). Dadurch nähern sich einerseits a - und c -Domänen-Peaks an, andererseits entstehen auf diese Weise auch unverkippte a -Domänen, die ihrerseits verkippte c -Domänen hervorrufen, was sich in einer Verbreiterung des c -Domänen-Peaks bemerkbar macht. Der experimentelle Kippwinkel wird aus dieser Abbildung graphisch zu $0,97^\circ$ bestimmt. Dieser ist deutlich kleiner als in den PZT-Schichten.

In Abbildung 6.14 sieht man das aus zwei Messungen zusammengesetzte *Reciprocal Space Mapping* der selben epitaktischen PBZT(89/11)(29/71)-Schicht nahe dem STO(204)-Reflex. Zwischen den Substratpeaks von STO und SRO sieht man einen länglichen Reflex, der wahrscheinlich auf eine Interdiffusion von STO und SRO und damit auf eine $\text{Sr}(\text{Ti}, \text{Ru})\text{O}_3$ -Mischphase hindeutet. Im Vergleich zu den Abbildungen 6.10 und 6.12 der PZT-Daten sieht man einen flacheren und breiteren PBZT(204)-Peak und einen stärkeren a -Domänen-Peak. Die Punkte a2 und a3 aus Abbildung 6.6 werden vom SRO-Reflex und der Verlängerung des STO-Peaks überdeckt. Auch in diesem Bild sieht man wie in Abbildung 6.12 einen diagonalen Streifen, der einen Reflex der polykristallinen Pt-Oberelektrode darstellt. Durch die Position des c -Domänen-Peaks ergibt sich eine Tetragonalität c/a von 1,030 und ein theoretischer Kippwinkel der a -Domänen von $1,69^\circ$.

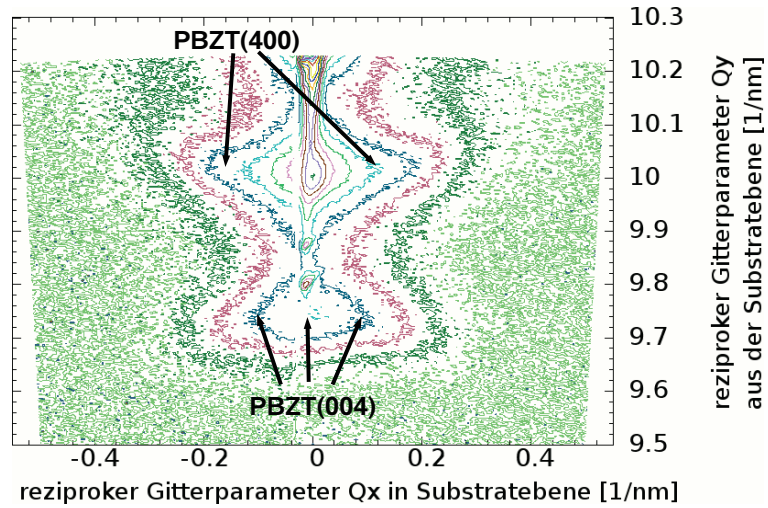


Abbildung 6.13.: Aus zwei Messungen zusammengesetztes *Reciprocal Space Mapping* der epitaktischen PBZT(89/11)(29/71)-Schicht auf SRO(001)/STO(100)-Substrat bei dem STO(204)-Peak. Verschiedene Höhen werden jeweils durch verschiedene Farben kenntlich gemacht.

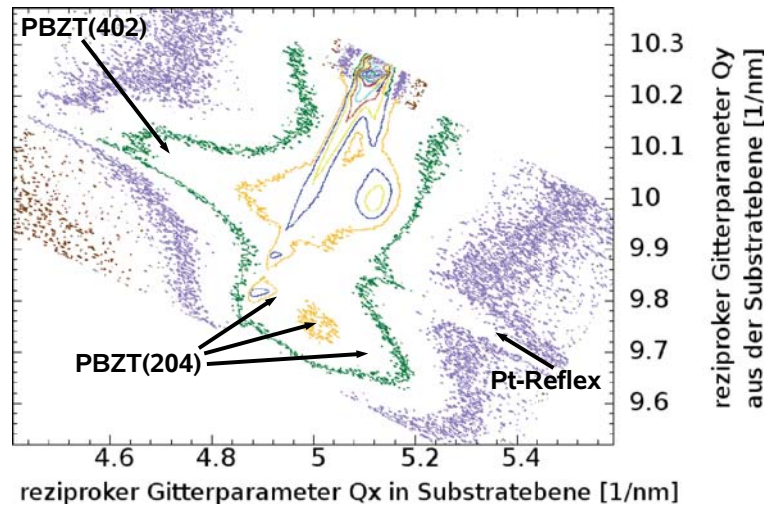


Abbildung 6.14.: Aus zwei Messungen zusammengesetztes *Reciprocal Space Mapping* der epitaktischen PBZT(89/11)(29/71)-Schicht auf SRO(001)/STO(100)-Substrat bei dem STO(204)-Peak. Verschiedene Höhen werden jeweils durch verschiedene Farben kenntlich gemacht.

PBZT(82/18)(24/76)

Abbildung 6.15 stellt das aus zwei Messungen zusammengesetzte *Reciprocal Space Mapping* der epitaktischen PBZT(82/18)(24/76)-Schicht auf SRO(001)/STO(100)-Substrat nahe dem STO(004)-Reflex dar. Im Vergleich zur epitaktischen Schicht PBZT(89/11)(29/71) aus Abbildung 6.13 sind die a- und c-Domänen-Peaks nochmals ein wenig breiter, flacher und unschärfer geworden, man kann sie vertikal nicht mehr gut voneinander trennen. Die graphische Bestimmung der Peakpositionen wird dadurch erschwert und der Fehler des abgelesenen Kippwinkels vergrößert. Dieser wird zu $0,97^\circ$ abgeschätzt.

Abbildung 6.16 zeigt das aus zwei Messungen zusammengesetzte *Reciprocal Space Mapping* der selben epitaktischen PBZT(82/18)(24/76)-Schicht nahe dem STO(204)-Reflex. Grundsätzlich sind die selben Eigenschaften wie in Abbildung 6.14 zu sehen, man beachte jedoch den etwas kleineren und diffuseren PBZT(204)-Reflex, der sehr gut mit dem höheren Bariumgehalt korreliert. Die Gitterparameter können recht gut auf $4,00 \text{ \AA}$ und $4,09 \text{ \AA}$ für $a_{\parallel}$ und $c_{\perp}$ bestimmt werden, dies ergibt eine Tetragonalität von 1,023. Daraus wird der theoretische Kippwinkel der a-Domänen zu $1,29^\circ$ bestimmt.

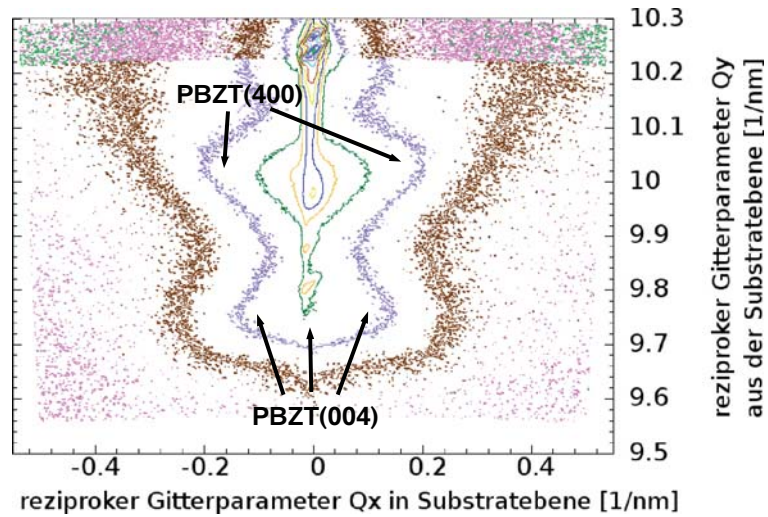


Abbildung 6.15.: Aus zwei Messungen zusammengesetztes *Reciprocal Space Mapping* der epitaktischen PBZT(82/18)(24/76)-Schicht auf SRO(001)/STO(100)-Substrat nahe dem STO(004)-Peak. Verschiedene Höhen werden jeweils durch verschiedene Farben kenntlich gemacht.

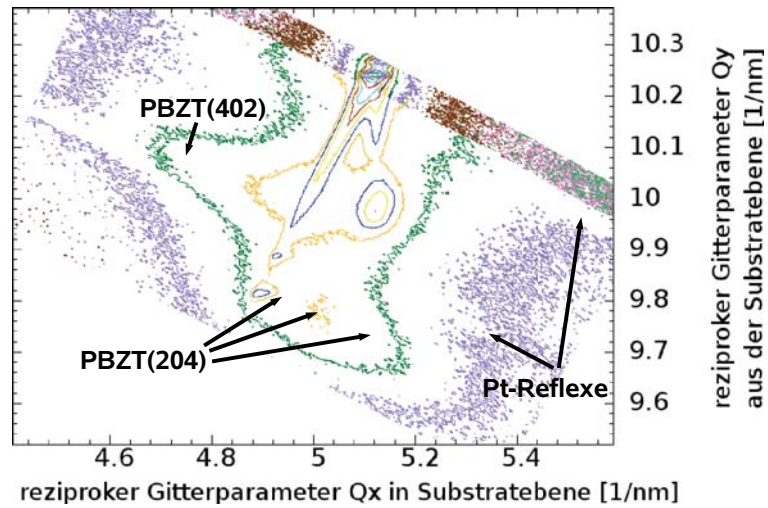


Abbildung 6.16.: Aus zwei Messungen zusammengesetztes *Reciprocal Space Mapping* der epitaktischen PBZT(82/18)(24/76)-Schicht auf SRO(001)/STO(100)-Substrat nahe dem STO(204)-Peak. Verschiedene Höhen werden jeweils durch verschiedene Farben kenntlich gemacht.

PBZT(78/22)(26/74)

Abbildung 6.17 stellt das *Reciprocal Space Mapping* der epitaktischen PBZT(78/22)-(26/74)-Schicht auf SRO(001)/STO(100)-Substrat nahe dem STO(004)-Reflex (nur ansatzweise im Bild) dar. Diese Schicht besitzt den höchsten Bariumgehalt aller untersuchten epitaktischen Schichten. Die Unterschiede zu PBZT(82/18)(24/76) aus Abbildung 6.15 sind jedoch recht gering. Die Höhenlinien außen neben den a-Domänen-Peaks zeigen nicht ganz so scharfe Ausbuchtungen, die a-Domänen-Peaks sind hier also etwas diffuser und liegen scheinbar enger beieinander. Der Kippwinkel δ der a-Domänen wird zu $0,54^\circ$ abgeschätzt. Die Aufspaltung der Peaks der a-Domänen ist bei einem Bariumgehalt von 0,22 immer noch größer als die der c-Domänen-Peaks, das heißt, dass der Kristall immer noch vorwiegend c-Achsen-orientiert ist.

Abbildung 6.18 zeigt das *Reciprocal Space Mapping* der selben epitaktischen PBZT(78/22)(26/74)-Schicht nahe dem STO(204)-Reflex (nur ansatzweise im Bild). Auch dieses *Reciprocal Space Mapping* ist dem von PBZT(82/18)(24/76) aus Abbildung 6.16 recht ähnlich, die Peakposition vom mittleren PBZT(204)-Reflex ist identisch, was sich in einer identischen Tetragonalität c/a von 1,023 bemerkbar macht. Der theoretische Kippwinkel ist demnach ebenfalls $1,29^\circ$.

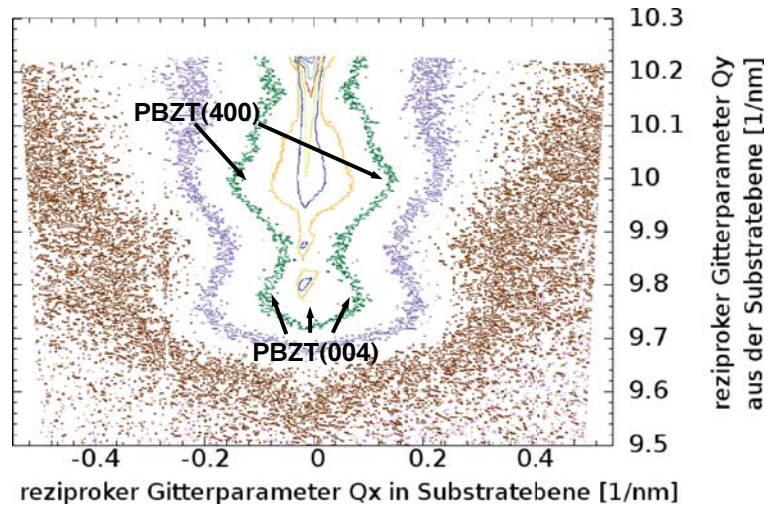


Abbildung 6.17.: *Reciprocal Space Mapping* der epitaktischen PBZT(78/22)(26/74)-Schicht auf SRO(001)/STO(100)-Substrat bei dem STO(004)-Peak. Verschiedene Höhen werden durch verschiedene Farben kenntlich gemacht.

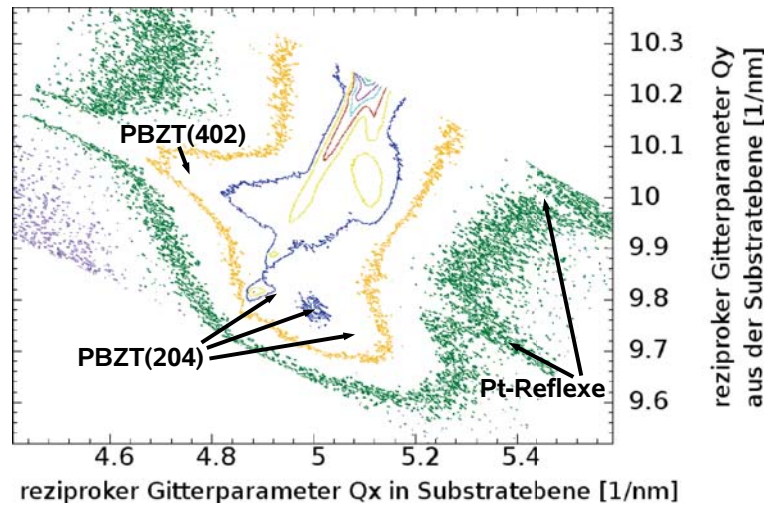


Abbildung 6.18.: *Reciprocal Space Mapping* der epitaktischen PBZT(78/22)(26/74)-Schicht auf SRO(001)/STO(100)-Substrat bei dem STO(204)-Peak. Verschiedene Höhen werden durch verschiedene Farben kenntlich gemacht.

Diskussion der RSM-Ergebnisse

Tabelle 6.2 listet die Gitterparameter und Zusammensetzungen, sowie theoretisch berechnete (δ_0) und experimentell bestimmte ($\delta_{exp.}$ oder auch δ) Kippwinkel der a-Domänen epitaktischer PZT- und PBZT-Dünnschichten auf STO/SRO-Substraten auf. Die Gitterparameter sind den RSM-Messungen nahe STO(204) entnommen, die Zusammensetzungen stammen aus RBS-Messungen. Aus den Gitterparametern lässt sich die Tetragonalität $\frac{c_{\perp}}{a_{\parallel}}$ und der theoretische Kippwinkel $\delta_0 = \arctan\left(\frac{c_{\perp}}{a_{\parallel}} - 1\right)$ berechnen.

Probenname	Zr	Ba	A/B	$a_{\parallel}$ [$\text{\AA}$]	$c_{\perp}$ [$\text{\AA}$]	$c_{\perp}/a_{\parallel}$	δ_0 [$^{\circ}$]	$\delta_{exp.}$ [$^{\circ}$]
PZT(27/73)	27	0	0,86	3,98	4,12	1,036	2,07	1,42
PZT(29/71)	29	0	0,97	3,98	4,13	1,037	2,10	1,58
PZT(31/69)	31	0	1,33	4,02	4,10	1,016	1,14	0,95
PBZT(89/11)(29/71)	29	11	0,99	3,99	4,11	1,030	1,69	0,97
PBZT(82/18)(24/76)	24	18	1,03	4,00	4,09	1,023	1,29	0,81
PBZT(82/18)(26/74)	26	18	1,11	3,99	4,09	1,024	1,35	0,66
PBZT(78/22)(26/74)	26	22	1,04	4,00	4,09	1,023	1,29	0,54

Tabelle 6.2.: Zusammensetzungen und Gitterparameter, sowie aus den Gitterparametern berechnete (δ_0) und experimentell bestimmte ($\delta_{exp.}$) Kippwinkel der a-Domänen epitaktischer PZT- und PBZT-Dünnschichten auf STO/SRO-Substraten, nach Zirkon- bzw. Bariumgehalt sortiert. Die Daten wurden aus RBS- und RSM-Messungen gewonnen, die nicht alle zuvor im Detail aufgeführt wurden.

Die Zugabe von Barium verringert die Tetragonalität, dies wird graphisch in Abbildung 6.19(a) verdeutlicht. Experimentell wird der Kippwinkel aus RSM-Messungen nahe STO(004) bestimmt, die Peakpositionen der Aufspaltungen zeigen direkt die Verkippung der a-Domänen gegenüber der Substratnormalen. Der experimentelle Kippwinkel verringert sich ebenfalls mit zunehmendem Ba-Gehalt, dies wird in Abbildung 6.19(b) veranschaulicht. Der Zusammenhang von theoretischem und experimentell bestimmten Kippwinkel δ ist in Abbildung 6.19(c) aufgetragen. Schichtinterner Stress sorgt dafür, dass die Einheitszellen der a-Domänen sich nicht so weit verkippen, wie man es theoretisch erwarten würde [38], denn die Voraussetzungen für den theoretischen Kippwinkel: $c_{\perp}=c_{\parallel}$ und $a_{\perp}=a_{\parallel}$ sind nicht erfüllt. $c_{\parallel}$ ist kleiner als $c_{\perp}$ und $a_{\perp}$ größer als $a_{\parallel}$, da die parallel indizierten Gitterparameter von der schichtinternen Druckspannung beeinflusst werden. Dies bewirkt aus geometrischen Gründen (nach Abb. 6.4(b)) die reduzierte Verkippung. Der experimentell bestimmte Kippwinkel stöchiometrischer epitaktischer Dünnschichten verhält sich zum theoretisch erwarteten Wert wie in Abbildung 6.19(c) gezeigt. Die Steigung der

Ausgleichsgeraden beträgt 1,06. Bis auf einen Versatz (engl.: *offset*) sind theoretischer und experimentell bestimmter Wert also entsprechend, da die Steigung ungefähr 1 beträgt. Ein konstanter Versatz bedeutet, dass die Druckspannung $c_{\parallel}$ so weit staucht, dass die Einheitszelle der a-Domäne um $0,67^\circ$ (lineare Extrapolation der Geraden auf $\delta = 0$) „zurückgedreht“ wird. Ein theoretischer Kippwinkel von $\delta_0 = 0,67^\circ$ entspricht einer Tetragonalität von $\frac{c}{a} = 1,012$. Die Bedingung dafür, dass der experimentelle Kippwinkel 0° beträgt, ist nach Gleichung 6.2 $c_{\parallel} = a_{\parallel}$. In diesem Falle würde die substratinduzierte Druckspannung dafür sorgen, dass die a-Domänen zu c-Domänen werden, denn generell gilt $a_{\perp} > a_{\parallel}$, und zusammen mit $c_{\parallel} = a_{\parallel}$ ergibt sich $a_{\perp} > c_{\parallel}$. Dies entspricht der Definition einer c-Domäne: $c_{\perp} > a_{\parallel}$, nur dass a und c dabei vertauscht sind. Die a-Domänen wären in diesem Falle c-Domänen mit geringerer Tetragonalität, vorausgesetzt es gilt immer noch $c_{\perp} > a_{\perp}$. In reinem PZT ist eine Untersuchung des Effekts reduzierter Tetragonalität in dieser Art nicht möglich, da dort die Tetragonalität bis kurz vor dem morphotropen Phasenübergang größer als 1,012 ist. Nur durch Hinzufügen von Barium ist es möglich, schon vor dem morphotropen Phasenübergang die Tetragonalität so weit zu senken, dass man auch kleine Kippwinkel beobachten kann (vgl. Abbildung 5.7).

Abbildung 6.20 zeigt eine Auftragung der Gitterparameter epitaktischer Dünnschichten in Abhängigkeit vom Zirkongehalt, analog zu Abb. 5.7. Die Schichten wurden epitaktisch auf SRO(001)/STO(100) gewachsen und sind erwartungsgemäß c-Achsen-orientiert. Die Kreuze zeigen vielzitierte und fundierte Referenzdaten epitaktischer Dünnschichten per MOCVD auf gesputterter SRO(001)-Elektrode auf STO(001)-Einkristallen nach [50]. Die Kreise indizieren Daten eigener epitaktischer PZT-Dünnschichten, die Dreiecke Daten eigener epitaktischer PBZT-Dünnschichten. Die a-Achsen-Parameter der Referenzdaten stammen aus 90° -Domänen und stehen demnach senkrecht zum Substrat, die a-Achsen-Parameter eigener Daten stammen hingegen von c-Achsen-orientierten Einheitszellen und liegen parallel zum Substrat. Trotzdem zeigt sich kaum ein Unterschied, der a-Achsen-Parameter eigener PZT-Schichten ist nur ein wenig kleiner als jener der Referenzschichten. Da querliegende 90° -Domänen im Kristall unter Druckspannung stehen, erwartet man auch einen etwas kleineren Gitterparameter für die a-Achse der eigenen PZT-Schichten. Der c-Achsen-Parameter eigener Schichten ist etwas kleiner als der der Referenzdaten, obwohl beide Werte aus c-Domänen stammen. Die Ba-Gehalte der PBZT-Schichten reichen von 0,11 bis 0,22. Auf die Gitterkonstante in a-Richtung übt Ba weniger Einfluss aus als in c-Richtung, dies liegt wahrscheinlich an der substratinduzierten Druckspannung. Durch das epitaktische Wachstum spielen Gitter-Druckspannungen (engl.: *compressive strain*) durch das Substrat eine sehr große Rolle, im Gegensatz zu den polykristallinen Schichten, die vielmehr einer großen thermischen Zugspannung (engl.: *tensile stress*) durch das Siliziumsubstrat ausgesetzt sind. In c-Richtung führt die Substitution mit Ba auch bei den

6. Epitaktische perowskitische Dünnschichten

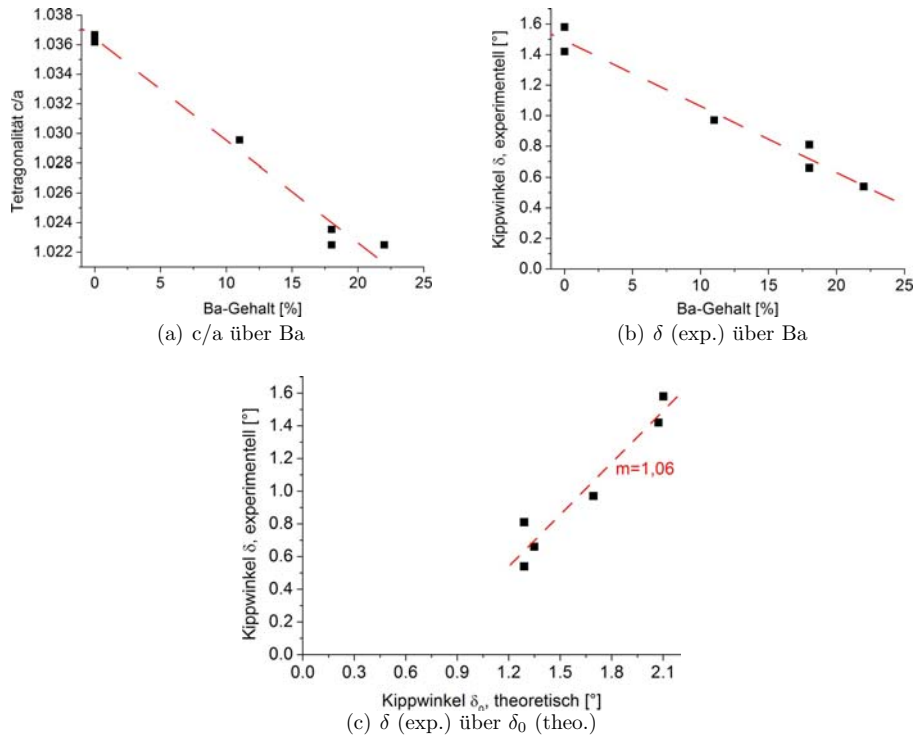


Abbildung 6.19.: (a) Auftragung der Tetragonalität c/a über dem Ba-Gehalt der epitaktischen Dünnschichten.
 (b) Auftragung des experimentell bestimmten Kippwinkels δ über dem Ba-Gehalt der epitaktischen Dünnschichten.
 (c) Auftragung des experimentell bestimmten Kippwinkels δ über dem theoretisch erwarteten Wert δ_0 , der aus $\left(\frac{c_{\perp}}{a_{\parallel}} - 1\right)$ berechnet wurde. Die Steigung der Ausgleichsgeraden beträgt 1,06.

epitaktischen Schichten zu der erwarteten Verkleinerung der Gitterkonstanten, von 18 bis 22 at.% Barium sind die Gitterparameter in c-Richtung jedoch sehr ähnlich.

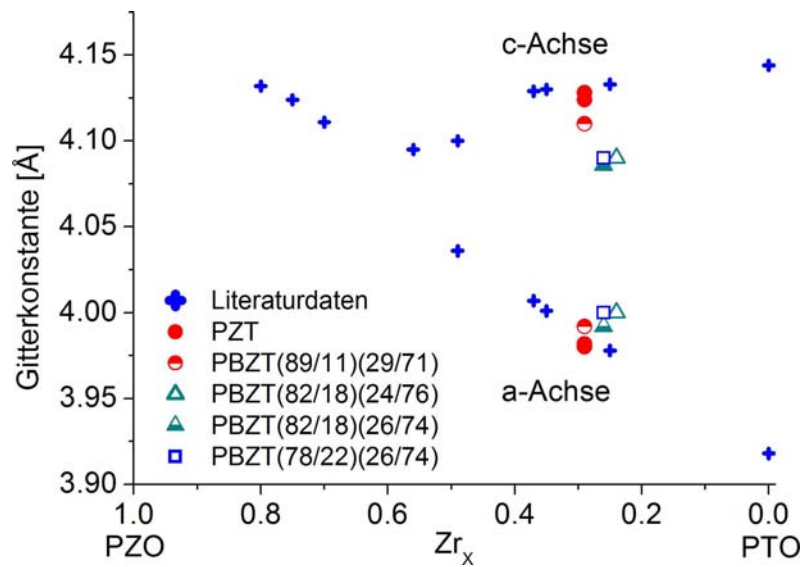


Abbildung 6.20.: Auftragung der Gitterparameter in Abhängigkeit vom Zirkongehalt. Die Kreuze zeigen Referenzdaten von $a_{\perp}$ und $c_{\perp}$ epitaktischer Dünnschichten per MOCVD auf SRO(001)/STO(001) nach [50]. Die Kreise zeigen Daten von $a_{\parallel}$ und $c_{\perp}$ eigener epitaktischer PZT-Dünnschichten, die Dreiecke Daten eigener epitaktischer PBZT-Dünnschichten.

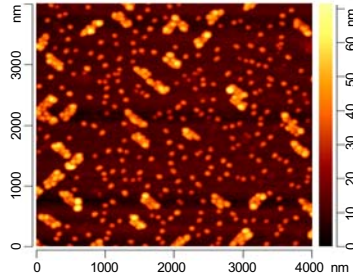
Morphologie und Oberflächenstruktur

Zur Bestimmung der Morphologie und der Oberflächenstruktur wurden AFM- und SEM-Aufnahmen gemacht. Mit Hilfe der AFM-Aufnahmen lassen sich die Oberflächenrauigkeit und die Oberflächenstruktur ermitteln, die SEM-Aufnahmen liefern Informationen über das Wachstum innerhalb der Schicht und bestätigen das Bild von der Oberfläche, das aus den AFM-Aufnahmen gewonnen wurde, aus einer anderen Perspektive. Zuerst werden PZT- und PBZT-Schichten mit einem Zr-Gehalt von 0,29 bzw. 0,26 diskutiert, dann Schichten mit einem Zr-Gehalt von 0,31 bzw. 0,29. Die Abbildungen 6.21(a) bis 6.21(d) zeigen jeweils AFM- und SEM-Aufnahmen der Schichten PZT(29/71) und PBZT(82/18)(26/74). Die PZT-Schicht zeigt übereinstimmend in beiden Aufnahmen sowohl vereinzelte als auch in Doppelreihen angeordnete pyramidale Ausscheidungen von 20 bis 50 nm Höhe. Zwischen diesen Ausscheidungen ist die Schicht sehr glatt, wie jene der bleiarmeren Schicht PZT(27/73) in Abbildung 6.21(e) mit der Stöchiometrie $\frac{Pb}{Zr+Ti}=0,86$ und der Oberflächenrauigkeit von 4,47 nm. Deshalb liegt hier die Vermutung nahe, dass es sich bei den Ausscheidungen auf der Schicht PZT(29/71) um PbO handelt, welches aber aufgrund seiner kleinen Anzahl und Ausdehnung nicht wesentlich zum XRD-Signal beiträgt (s. Abb. 6.3(b)). Die Oberflächenrauigkeit der PZT-Schicht beträgt 10,86 nm. Die Aufnahmen der Schicht PBZT(82/18)(26/74) zeigen kleinere und größere Hügel von bis zu 90 Nanometern Höhe auf einem mäßig glatten Untergrund. Im SEM-Bild sieht man recht gut die abgerundete Morphologie der einzelnen Erhebungen und den welligen Untergrund zwischen diesen kleinen Hügeln. Die Oberflächenrauigkeit wird zu 14,68 nm bestimmt.

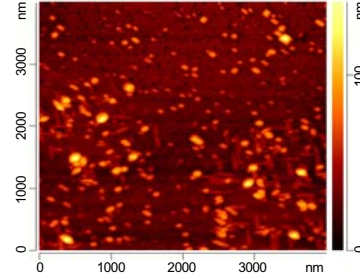
In den Abbildungen 6.22(a) bis 6.22(d) sieht man jeweils AFM- und SEM-Aufnahmen der Schichten PZT(31/69) und PBZT(89/11)(29/71). Die PZT-Schicht zeigt große, breite und flache Erhebungen von 20 bis 60 nm Höhe, die den Großteil der Oberfläche überdecken. Man kann deshalb nicht mehr von einzelnen Hügeln auf einem flachen Untergrund sprechen. Die Oberflächenrauigkeit beträgt 18,82 nm bei einer durchschnittlichen Dicke der Schicht von 116 nm, dies sind ungefähr 16 Prozent, ein recht hoher Wert. Die PBZT-Schicht besitzt einzelne Erhebungen von bis zu 90 nm Höhe auf einem mehr oder weniger flachen Untergrund. Durch diese Hügel berechnet sich die Oberflächenrauigkeit zu 14,74 nm. In der SEM-Aufnahme erkennt man drei Arten von Oberflächenbeschaffenheiten: flache, dunklere Flächen, hellere, wellige Flächen und die bereits genannten einzelnen Hügel. Mit steigender Überstöchiometrie vergrößert sich die Höhe dieser Flächen und die Oberflächenbeschaffenheit entwickelt sich zu jener aus Abbildung 6.22(c).

Alle vier Schichten zeigen einen eindeutigen Zusammenhang zwischen Rauigkeit und dem Bleianteil in Form vom Stöchiometriewert $\frac{Pb+Ba}{Zr+Ti}$. Je größer dieser Wert (hauptsächlich durch den Bleigehalt bestimmt) ist, umso höher ist die Oberflächenrauigkeit. Der Bari-

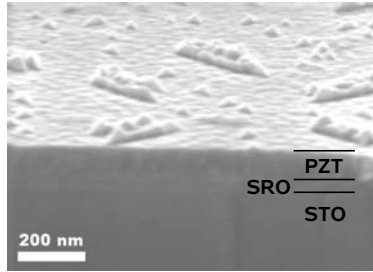
6.1. Strukturelle Eigenschaften



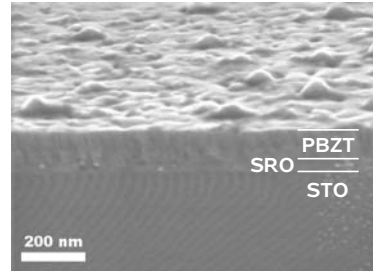
(a) PZT(29/71)



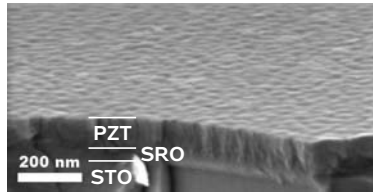
(b) PBZT(82/18)(26/74)



(c) PZT(29/71)



(d) PBZT(82/18)(26/74)



(e) PZT(27/73)

Abbildung 6.21.: (a) AFM-Aufnahme der epitaktischen PZT(29/71)-Schicht. Die mittlere Rauigkeit σ_{RMS} beträgt 10,86 nm, die Stöchiometrie ist $\frac{Pb}{Zr+Ti}=0,97$. (b) AFM-Aufnahme der epitaktischen PBZT(82/18)(26/74)-Schicht. Die mittlere Rauigkeit σ_{RMS} beträgt 14,68 nm, die Stöchiometrie ist $\frac{Pb+Ba}{Zr+Ti}=1,11$. (c) SEM-Aufnahme der epitaktischen PZT(29/71)-Schicht mit der Stöchiometrie $\frac{Pb}{Zr+Ti}=0,97$. (d) SEM-Aufnahme der epitaktischen PBZT(82/18)(26/74)-Schicht mit der Stöchiometrie $\frac{Pb+Ba}{Zr+Ti}=1,11$. (e) SEM-Aufnahme der epitaktischen PZT(27/73)-Schicht mit der Stöchiometrie $\frac{Pb}{Zr+Ti}=0,86$.

6. Epitaktische perowskitische Dünnschichten

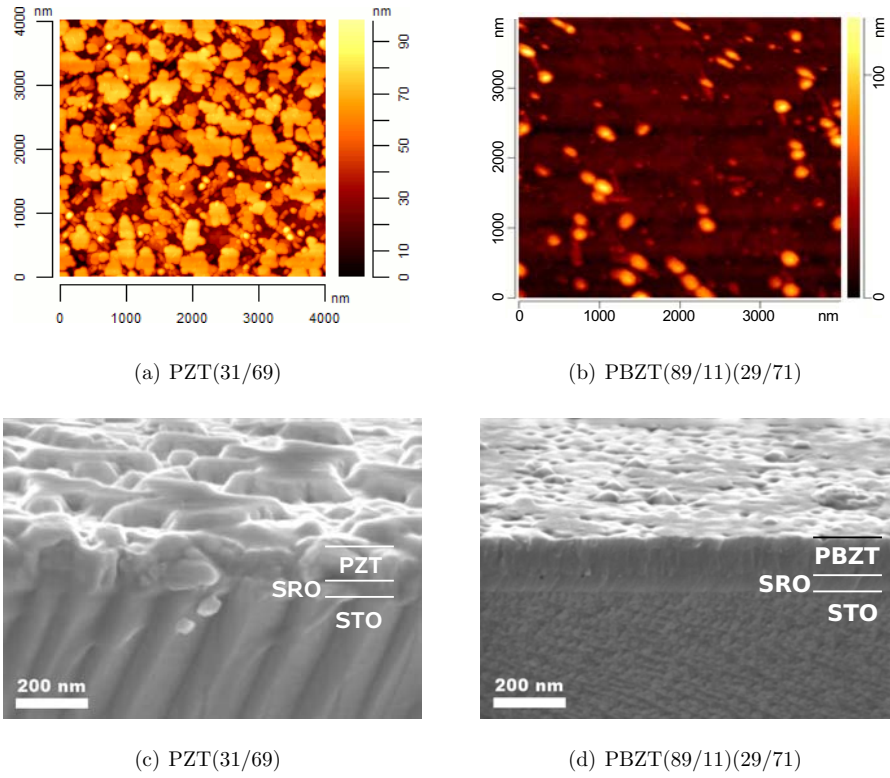


Abbildung 6.22.: (a) Rasterkraftmikroskop-Aufnahme der epitaktischen PZT(31/69)-Schicht. Die mittlere Rauigkeit σ_{RMS} beträgt 18,82 nm, die Stöchiometrie ist $\frac{Pb}{Zr+Ti}=1,33$.
 (b) Rasterkraftmikroskop-Aufnahme der epitaktischen PBZT(89/11)(29/71)-Schicht. Die mittlere Rauigkeit σ_{RMS} beträgt 14,74 nm, die Stöchiometrie ist $\frac{Pb+Ba}{Zr+Ti}=0,99$.
 (c) Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der epitaktischen PZT(31/69)-Schicht.
 (d) Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der epitaktischen PBZT(89/11)(29/71)-Schicht.

6.1. Strukturelle Eigenschaften

umgehalt wirkt sich nicht rauigkeitserhöhend aus, wie man an den Schichten PBZT(89/11)(29/71) und PBZT(82/18)(26/74) sieht. Letztere ist durch den höheren Bariumgehalt überstöchiometrisch, die Rauigkeit beider Schichten ist jedoch gleich. Der Zusammenhang zwischen Stöchiometrie und Oberflächenrauigkeit ist in einer Übersicht noch einmal in Tabelle 6.3 aufgeführt.

Probenname	$\frac{Pb+Ba}{Zr+Ti}$	σ_{RMS}
PZT(27/73)	0,86	4,47
PZT(29/71)	0,97	10,86
PBZT(89/11)(29/71)	0,99	14,74
PBZT(82/18)(26/74)	1,11	14,68
PZT(31/69)	1,33	18,82

Tabelle 6.3.: Zusammenhang zwischen Bleigehalt und Oberflächenrauigkeit σ_{RMS} . Je höher der Bleianteil ist, umso größer ist die Oberflächenrauigkeit. Die beiden PBZT-Schichten haben die gleiche Rauigkeit, obwohl PBZT(82/18)(26/74) den größeren Stöchiometriewert $\frac{Pb+Ba}{Zr+Ti}$ zeigt. Dies kann auf den höheren Bariumgehalt zurückgeführt werden. Der reine Bleianteil in den Schichten ist vergleichbar groß.

6.2. Dielektrische Eigenschaften

Zur Bestimmung der elektrischen Eigenschaften der epitaktischen Schichten wurden per Sputterprozess und Lift-Off-Verfahren Platin-Oberelektroden mit einem Radius zwischen 40 und 200 μm aufgebracht. Zur Kontaktierung der Unterelektrode wurde gleichzeitig auch eine Oberelektrode mit einer Fläche von mehreren Quadratmillimetern strukturiert. Bei einer Schichtdicke von 110 nm und solch einer großen Oberelektrode ist ein Kurzschluss zwischen oberer und unterer Elektrode so gut wie unvermeidlich. Dies wird hierbei zur einfachen Kontaktierung der Unterelektrode genutzt. Zur Überprüfung dieses Kurzschlusses wurden Vergleichsmessungen per Kontaktierung zweier Oberelektroden durchgeführt. Im Ersatzschaltbild entspricht dies einer Reihenschaltung von zwei Schichten und führt zu entsprechenden Werten der elektrischen Eigenschaften.

6.2.1. Blei-Zirkonat-Titanat (PZT)

In den Abbildungen 6.23(a) und 6.23(b) sieht man die Permittivität und die dielektrischen Verluste epitaktischer PZT-Schichten über dem angelegten Vorspannungsfeld bei einem Kleinsignal von 50 mV mit einer Frequenz von 10 kHz. Aufgrund der leichten Schaltbarkeit der Ferroelektrika nahe der Koerzitivfeldstärke zeigen die Proben eine erhöhte Permittivität links und rechts von ihrer Symmetrieachse. Die genauen Werte der Koerzitivfeldstärke werden durch Hysteresemessungen in Abschnitt 6.4 bestimmt. Bei beiden Permittivitätskurven sieht man sehr gut, dass die Kurve nicht symmetrisch zu $x=0$ ist, die Verschiebung beträgt 64 kV/cm bei PZT(29/71) und 39 kV/cm bei PZT(31/69). Die dielektrischen Verluste der Proben liegen im Mittel bei zwei bzw. fünf Prozent, je nach Höhe der Permittivität, die dann 300 bzw. 500 beträgt.

6.2.2. Blei-Barium-Zirkonat-Titanat (PBZT)

In den Abbildungen 6.24(a) und 6.24(b) sieht man die Permittivität und die dielektrischen Verluste epitaktischer PBZT-Schichten über dem angelegten Vorspannungsfeld bei einem Kleinsignal von 50 mV und 10 kHz. Analog zu den PZT-Schichten zeigen auch die Daten der PBZT-Proben eine erhöhte Permittivität rechts und links ihrer Symmetrieachse. Hysteresedaten der Proben folgen in Abschnitt 6.4. Im Gegensatz zu den Schichten aus PZT zeigen die Permittivitätsdaten der PBZT-Dünnschichten ein symmetrisches Verhalten bzgl. $x=0$. Die dielektrischen Verluste beider Proben liegen im Mittel bei fünf Prozent und die Permittivität bei etwa 500.

Tabelle 6.4 listet die Permittivitäten, dielektrischen Verluste und die Verschiebung der Symmetrieachse der Permittivitätskurve epitaktischer PZT- und PBZT-Dünnschichten auf. Die dielektrischen Verluste skalieren in erster Linie mit der Permittivität, eine kla-

6.2. Dielektrische Eigenschaften

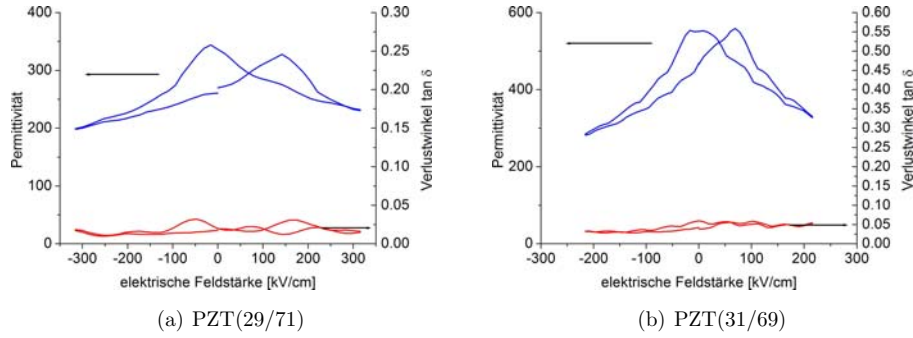


Abbildung 6.23.: (a) Permittivität und dielektrische Verluste der epitaktischen PZT(29/71)-Schicht über dem angelegten Vorspannungsfeld bei 10 kHz.
(b) Permittivität und dielektrische Verluste der epitaktischen PZT(31/69)-Schicht über dem angelegten Vorspannungsfeld bei 10 kHz.

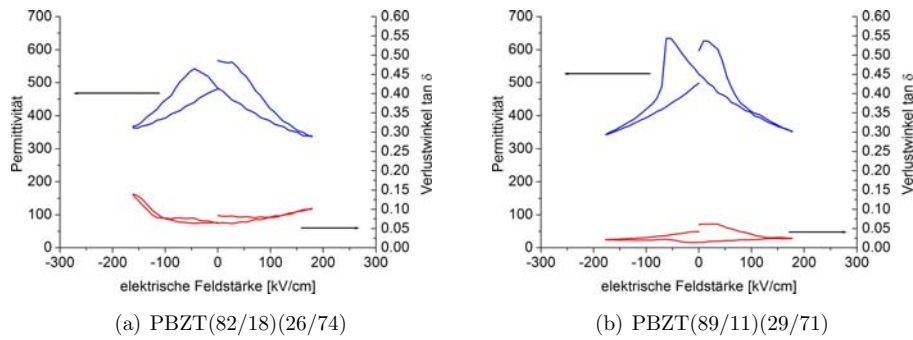


Abbildung 6.24.: (a) Permittivität und dielektrische Verluste der epitaktischen PBZT(82/18)(26/74)-Schicht über dem angelegten Vorspannungsfeld bei 10 kHz.
(b) Permittivität und dielektrische Verluste der epitaktischen PBZT(89/11)(29/71)-Schicht über dem angelegten Vorspannungsfeld bei 10 kHz.

6. Epitaktische perowskitische Dünnschichten

re Abhängigkeit beider Werte vom Bariumgehalt ist nicht auszumachen. Die Schicht PZT(29/71) zeigt eine Permittivität von ca. 300 mit dielektrischen Verlusten von etwa 0,02 und einer Verschiebung von 64 kV/cm, die anderen drei Schichten haben einen Permittivitätswert um die 500 mit dielektrischen Verlusten von ca. 0,05, unabhängig vom Bariumgehalt. PZT(31/69) zeigt eine Verschiebung der Symmetrie um 39 kV/cm, die Graphen der PBZT-Schichten sind symmetrisch bzgl. $x=0$.

Probenname	dielektrische		
	Permittivität	Verluste	Verschiebung
PZT(29/71)	293	0,02	64 kV/cm
PZT(31/69)	524	0,05	39 kV/cm
PBZT(82/18)(26/74)	489	0,07	≈ 0 kV/cm
PBZT(89/11)(29/71)	529	0,04	≈ 0 kV/cm

Tabelle 6.4.: Permittivitäten und dielektrische Verluste epitaktischer PZT- und PBZT-Dünnschichten.

6.3. Leckstrommessungen

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Leckstrommessungen an epitaktischen P(B)ZT-Schichten vorgestellt. Die Messmethode wurde in Abschnitt 3.2 beschrieben, die Kontaktierung der Unterelektrode geschah wie in Abschnitt 6.2 dargelegt.

6.3.1. Blei-Zirkonat-Titanat (PZT)

Abbildung 6.25 zeigt in einer logarithmischen Auftragung das Leckstromverhalten der epitaktischen Dünnschicht PZT(29/71) über dem angelegten elektrischen Feld. Die Werte des Koerzitivfeldes sind mit gestrichelten Linien kenntlich gemacht. Negative Werte für das angelegte Feld zeigen das Verhalten mit Pt als Kathode, positive Werte der Feldstärke das Verhalten mit SRO als Kathode. Mit Platinkathode sieht man einen größtenteils exponentiellen Anstieg des Leckstroms mit dem Feld. Mit SRO als Kathode erkennt man anfangs einen konstanten Leckstrom, oberhalb von etwa 70 kV/cm einen steil exponentiellen Anstieg und ab etwa 120 kV/cm einen weniger exponentiellen Anstieg. Dieser Knick in der Kurve fällt nicht mit der Koerzitivfeldstärke zusammen, seine Ursache ist unklar. Ein über kleinem angelegten Feld konstanter Leckstrom ist physikalisch nicht sinnvoll. Man erwartet gerade bei kleinen Feldern ein exponentielles Wachstum des Leckstromes. Vielmehr zeigt das beobachtete Verhalten die Auflösungsgrenze der Messapparatur, die

6.3. Leckstrommessungen

bei der benutzten Kontaktgröße bei etwa 10^{-9}A/cm^2 liegt. Bei hohen Feldern ist der Leckstrom mit SRO-Kathode ungefähr eine Größenordnung höher als mit Platinkathode. Bei 100 kV/cm ist auf beiden Seiten die Leckstromdichte etwas größer als 10^{-8}A/cm^2 .

Abbildung 6.26 zeigt in einer logarithmischen Auftragung das Leckstromverhalten der epitaktischen Dünnschicht PZT(31/69) über dem angelegten elektrischen Feld. Als gestrichelte Linien sind die Koerzitivfeldstärken eingetragen. Die linke Hälfte zeigt das Verhalten mit Pt als Kathode, die rechte Seite das Verhalten mit SRO als Kathode. In dieser Auftragung zeigt die Leckstromkurve gegenüber dem Feld eine Form ähnlich der Wurzelfunktion. Die Leckstromdichte ist mit $5 \cdot 10^{-5}\text{A/cm}^2$ bei 100 kV/cm recht hoch, der Kurvenverlauf ist symmetrisch zu $x=0$. Der Leckstrom ist so hoch, dass die Grenzschichteffekte an den verschiedenen Elektroden vernachlässigbar sind. Der Übergang der Ladungsträger von Elektrode zu Ferroelektrikum stellt keine große energetische Barriere dar.

6. Epitaktische perowskitische Dünnschichten

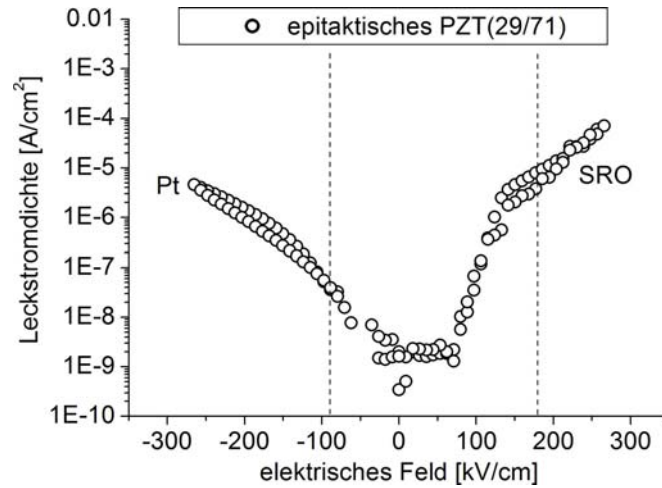


Abbildung 6.25.: Auftragung des Leckstromverhaltens der epitaktischen Dünnschicht PZT(29/71) über dem angelegten elektrischen Feld. Bei positivem Feld ist SRO die Kathode, bei negativem Feld ist Pt die Kathode. Die gestrichelten Linien sind die Koerzitivfeldstärken.

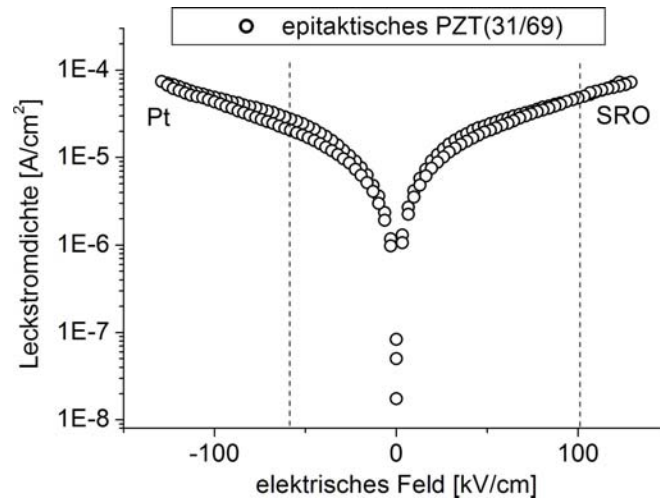


Abbildung 6.26.: Auftragung des Leckstromverhaltens der epitaktischen Dünnschicht PZT(31/69) über dem angelegten elektrischen Feld. Bei positivem Feld ist SRO die Kathode, bei negativem Feld ist Pt die Kathode. Die gestrichelten Linien sind die Koerzitivfeldstärken.

6.3.2. Blei-Barium-Zirkonat-Titanat (PBZT)

Abbildung 6.27 zeigt in einer logarithmischen Auftragung das Leckstromverhalten der epitaktischen Dünnschicht PBZT(89/11)(29/71) über dem angelegten elektrischen Feld. Die Koerzitivfeldstärken sind mit gestrichelten Linien kenntlich gemacht. Die linke Hälfte zeigt das Verhalten mit Pt als Kathode, die rechte Seite das Verhalten mit SRO als Kathode. Mit Platinkathode sieht man einen größtenteils exponentiellen Anstieg des Leckstroms mit dem Feld. SRO als Kathode zeigt einen klar exponentiellen Anstieg des Leckstroms, ganz anders als der geteilte Verlauf im Falle der PZT-Schicht. Ebenfalls anders als bei der PZT-Schicht ist hier der Leckstrom mit Platinkathode etwas höher als mit SRO-Kathode. Bei 100 kV/cm ist auf beiden Seiten die Leckstromdichte etwas größer als 10^{-7} A/cm^2 und damit etwa eine Größenordnung höher als im Falle der PZT-Schicht.

Abbildung 6.28 zeigt in einer logarithmischen Auftragung das Leckstromverhalten der epitaktischen Dünnschicht PBZT(82/18)(26/74) über dem angelegten elektrischen Feld. Als gestrichelte Linien sind die Koerzitivfeldstärken eingetragen. Die linke Hälfte zeigt das Verhalten mit Pt als Kathode, die rechte Seite das Verhalten mit SRO als Kathode. In ihrer Form und Höhe ist diese Leckstromkurve recht ähnlich der Leckstromkurve der ebenfalls überstöchiometrischen Probe PZT(31/69). Bei kleinen Feldstärken ist der Kurvenverlauf wurzelfunktionsartig, bei einer Feldstärke von über 150 kV/cm steigt der Leckstrom an der Platinkathode exponentiell an. Bei 100 kV/cm ist die Leckstromdichte auf beiden Seiten etwas höher als $2 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ und damit um etwa eine Größenordnung größer als bei PZT(31/69). Hierzu sei angemerkt, dass die Überstöchiometrie jener PZT-Probe mit 1,33 größer ausfällt als die Überstöchiometrie dieser PBZT-Schicht von 1,11.

Sowohl bei den epitaktischen PZT- als auch bei den epitaktischen PBZT-Schichten zeigt jeweils eine Schicht einen sehr geringen Leckstrom und die andere Schicht einen weniger geringen Leckstrom. Die geringleitenden Proben zeigen dabei asymmetrische Leckstromkurven mit Knicken in der Nähe der Koerzitivfeldstärke. Zusätzlich sind bei diesen Proben bei kleinen Feldstärken aufgrund der geringen Messkontaktfläche (Durchmesser: 100 μm) die Leckströme (im fA-Bereich) zu gering für das Elektrometer und verursachen eine Abflachung der Kurve, wo man stark abfallende Leckströme erwartet.

6.4. Ferroelektrische Eigenschaften

Bei der elektrischen Charakterisierung von ferroelektrischen Dünnschichten sind die Messungen der ferroelektrischen Hysterese von zentraler Bedeutung. In der Literatur zeigen epitaktische c-Achsen-orientierte PZT-Schichten stets eine ausgeprägtere hysteretische Eigenschaft als ihre polykristallinen Pendanten. Die remanente Polarisierung und die Flankensteilheit sind höher, die dielektrischen Anteile der Hysterese geringer.

6. Epitaktische perowskitische Dünnschichten

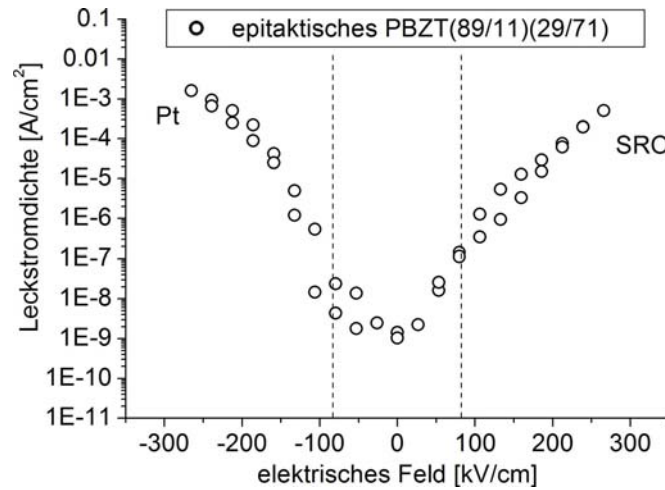


Abbildung 6.27.: Auftragung des Leckstromverhaltens der epitaktischen Dünnschicht PBZT(89/11)(29/71) über dem angelegten elektrischen Feld. Bei positivem Feld ist SRO die Kathode, bei negativem Feld ist Pt die Kathode. Die gestrichelten Linien sind die Koerzitivfeldstärken.

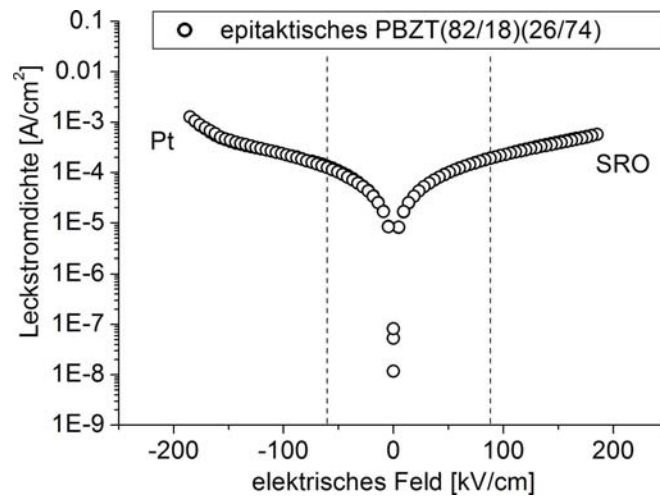


Abbildung 6.28.: Auftragung des Leckstromverhaltens der epitaktischen Dünnschicht PBZT(82/18)(26/74) über dem angelegten elektrischen Feld. Bei positivem Feld ist SRO die Kathode, bei negativem Feld ist Pt die Kathode. Die gestrichelten Linien sind die Koerzitivfeldstärken.

6.4.1. Blei-Zirkonat-Titanat (PZT)

Abbildungen 6.29(a) und 6.29(b) zeigen Hysteresekurven der epitaktischen Schichten PZT(29/71) und PZT(31/69). Die Fläche der Hysteresekurve der Probe PZT(31/69) ist wesentlich kleiner als jene von PZT(29/71), dies liegt an der kleineren Koerzitivfeldstärke, der kleineren remanenten Polarisation und der geringeren Flankensteilheit. Der Grund für diese „schlechteren“ ferroelektrischen Werte ist sicherlich in der starken Blei-Überstöchiometrie von $\frac{Pb}{Zr+Ti}=1,33$ zu suchen, darunter leiden die Kristallqualität (Werte des *minimum yield* im RBS: 38,2 % für PZT(31/69) zu 30,7 % für PZT(29/71)) und letztendlich auch die ferroelektrischen Eigenschaften. Beiden Kurven gemeinsam ist die Verschiebung der Symmetrie zu positiven Werten. Dies korreliert sehr gut mit der Symmetrierverschiebung der Kurven der Permittivität. Die Verschiebung der Symmetrieachse der Hysteresekurve wird *Imprint* (s. Abschnitt 2.2.1) genannt. Er beträgt 44,8 kV/cm bei PZT(29/71) und 22,2 kV/cm bei PZT(31/69). Bei den dielektrischen Messungen ist das Verhältnis der Verschiebungen der Symmetrie etwas kleiner als der Wert von 2:1 der ferroelektrischen Messungen.

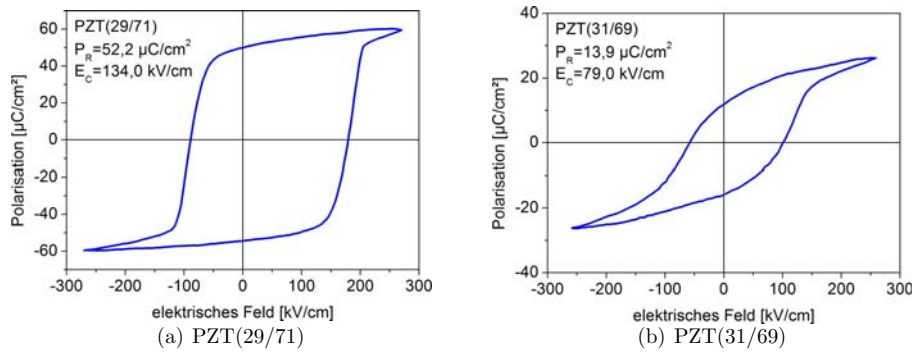


Abbildung 6.29.: (a) Hysteresekurve der epitaktischen PZT(29/71)-Schicht.
(b) Hysteresekurve der epitaktischen PZT(31/69)-Schicht.

6.4.2. Blei-Barium-Zirkonat-Titanat (PBZT)

Abbildungen 6.30(a) und 6.30(b) zeigen Hysteresekurven der epitaktischen Schichten PBZT(89/11)(29/71) und PBZT(82/18)(26/74). Die Fläche der Hysteresekurve der Schicht PBZT(82/18)(26/74) ist kleiner als jene von PBZT(89/11)(29/71), da Koerzitivfeldstärke, remanente Polarisation und die Flankensteilheit geringer sind. Wie bei den PZT-Schichten besitzt die ferroelektrisch „schlechtere“ Probe PBZT(82/18)(26/74) eine Blei(-Barium)-Überstöchiometrie ($\frac{Pb+Ba}{Zr+Ti}=1,11$), auch sie hat einen schlechteren *minimum yield* im RBS

6. Epitaktische perowskitische Dünnschichten

von 48,4 % im Vergleich zu 34,4 % für die ferroelektrisch „bessere“ Probe PBZT(89/11)(29/71). Analog zu den Kurven der dielektrischen Eigenschaften von PBZT-Dünnschichten sind die Kurven der Hysteresemessungen punktsymmetrisch zum Ursprung, dies ist bei den Dünnschichten aus PZT nicht der Fall.

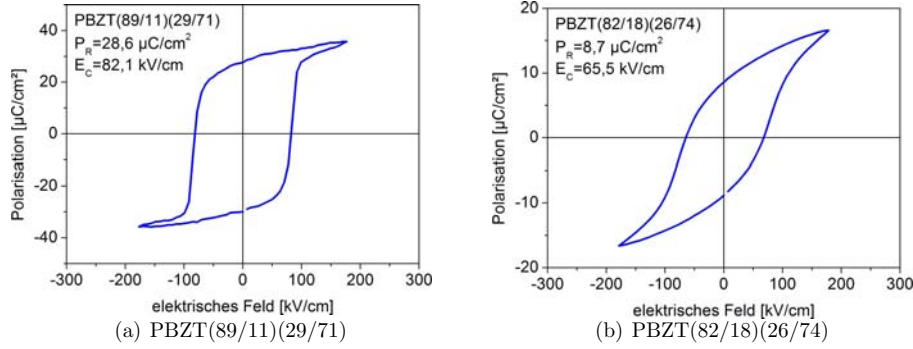


Abbildung 6.30.: (a) Hysteresekurve der epitaktischen PBZT(89/11)(29/71)-Schicht.
(b) Hysteresekurve der epitaktischen PBZT(82/18)(26/74)-Schicht.

Tabelle 6.5 listet die remanente Polarisation, die Koerzitivfeldstärke, den Imprint, den minimum yield und die Stöchiometrie epitaktischer PZT- und PBZT-Dünnschichten, sortiert nach der Höhe der remanenten Polarisation, auf. Ein minimum yield von 30,7 % für PZT(29/71) und 34,4 % für PBZT(89/11)(29/71) scheint im Vergleich zu den SRO-Elektroden mit einem Wert von 3 % sehr hoch zu sein, liegt aber im Bereich der in der Literatur angegebenen Werte. De Keijser et. al. haben 1995 ebenfalls heteroepitaktische PZT-Dünnschichten per MOCVD hergestellt [72]. Sie fanden für tetragonales PZT einen minimum yield von 32 %, während er für rhomboedrisches PZT nur bei 4 % lag und führen dies auf einen erhöhten Anteil an a-Domänen zurück, der nur bei tetragonalem PZT mit einer Schichtdicke von über 100 nm auftritt [73]. Der minimum yield ist in [73] abhängig von der Schichtdicke, mit einem Minimum zwischen 50 und 100 nm. Dazu wurden Schichtdicken von 20-300 nm untersucht. Die Gründe für eine Variation des minimum yield liegen in der vorliegenden Arbeit nicht in der Schichtdicke, denn diese variiert für die Proben aus Tabelle 6.5 nur zwischen 111 und 116 nm, ist demnach fast konstant. Vielmehr kann man sie in dem Grad der Fehlstoichiometrie vermuten.

Gegenüber den polykristallinen, vornehmlich (100)- und (111)-texturierten bis zufällig gleichverteilt orientierten Schichten wurden in den epitaktischen Schichten mit (100)/(001)-Orientierung erhöhte Werte für die remanente Polarisation ermittelt. Im Falle der epitaktischen Schichten konnte eine Reduktion der Koerzitivfeldstärke durch Zugabe von Ba beobachtet werden. So betrug die Koerzitivfeldstärke von PZT(29/71) 134 kV/cm und von PBZT(89/11)(29/71) 82 kV/cm. Der Imprint der epitaktischen Schichten zwischen den

6.4. Ferroelektrische Eigenschaften

Elektroden SRO und Pt wird durch Zugabe von Ba stark verringert: Die PZT-Schichten zeigen einen deutlichen Imprint von 44,8 und 22,2 kV/cm, die PBZT-Schichten nur einen kleinen Imprint von 7,6, 1,5 und 1,1 kV/cm.

Probenname	remanente Polarisation [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	Koerzitiv- feldstärke [kV/cm]	Imprint [kV/cm]	minimum yield im RBS	$\frac{\text{Pb}+\text{Ba}}{\text{Zr}+\text{Ti}}$
PZT(29/71)	52,2	134,0	44,8	30,7 %	0,97
PBZT(89/11)(29/71)	28,6	82,1	1,1	34,4 %	0,99
PBZT(82/18)(24/76)	25,1	71,6	7,6	45,8 %	1,03
PZT(31/69)	13,9	79,0	22,2	38,2 %	1,33
PBZT(82/18)(26/74)	8,7	65,5	1,5	48,4 %	1,11

Tabelle 6.5.: Remanente Polarisation, Koerzitivfeldstärke, Imprint, minimum yield und Stöchiometrie epitaktischer PZT- und PBZT-Dünnschichten, sortiert nach höchster remanenter Polarisation.

Der Effekt von Barium auf die remanente Polarisation und die Koerzitivfeldstärke lässt sich anhand dieser Proben nicht exakt festmachen, da nicht nur der Ba-Gehalt, sondern auch die A-zu-B-Stöchiometrie und die Kristallqualität variieren. Lediglich PZT(29/71) und PBZT(89/11)(29/71) besitzen eine ähnliche A-zu-B-Stöchiometrie. Die ferroelektrisch schlechtere Probe PBZT(89/11)(29/71) besitzt einen höheren Bariumgehalt und eine etwas schlechtere Kristallqualität. Weiter fällt im Vergleich der Probenpaare PBZT(89/11)(29/71) zu PZT(29/71) und PBZT(82/18)(26/74) zu PZT(31/69) auf, dass die PBZT-Schichten sowohl bei A-Platz-Überschuss als auch bei ähnlicher Stöchiometrie einen schlechteren minimum yield aufweisen. Dies gibt Anlass zu der Vermutung, dass die Zugabe von Ba zu PZT die Kristallqualität verschlechtert. Durch die Bildung von a-Domänen wird die Kristallqualität jedoch nicht verringert [74]. Dies deckt sich mit der Beobachtung, dass sich der minimum yield durch die verringerte Verkipfung der a-Domänen¹ nicht verringert. Als Ursache für die „Verschlechterung“ der Kristallqualität kann evtl. ein inhomogener Einbau des Bariums auf dem Pb-Platz angesehen werden.

Nach der Behandlung der Ferroelektrizität im mikroskopischen bis makroskopischen Bereich werden nun Untersuchungen der Ferroelektrizität im nanoskopischen Maßstab vorgestellt. In Abbildung 6.31(a) ist die Topographie der epitaktischen PZT(29/71)-Schicht in einem Bereich von $2\ \mu\text{m}$ mal $2\ \mu\text{m}$ dargestellt, in Abbildung 6.31(b) die Piezoantwort desselben Bereiches. Vor der Messung der Piezoantwort wurde in diesem Bereich eine quadratische Rahmenstruktur mit $\pm 3\ \text{V}$ „geschrieben“. Hintergrund und Rahmen erfuhren

¹durch die Reduzierung der Tetragonalität aufgrund einer Erhöhung des Ba-Gehaltes

6. Epitaktische perowskitische Dünnschichten

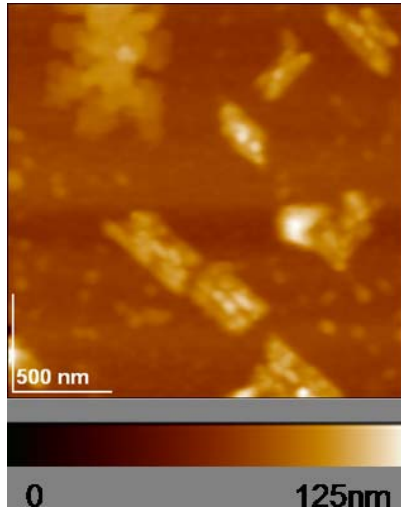
dabei entgegengesetzte Polungen. Für Abbildung 6.31(b) wurde zwischen AFM-Spitze und Unterelektrode eine Wechselspannung von $\pm 1,5$ V bei 7 kHz angelegt. Die Auslenkung des Cantilevers ist jedoch nicht synchron zur Anregungsfrequenz, sondern phasenverschoben. Trägt man diese Phasenverschiebung über der Position auf, erhält man Abbildung 6.31(b). Die Phasenverschiebung wird durch ferroelektrische Domänen hervorgerufen, die in diesem Falle durch das „Schreiben“ induziert wurden. Die maximale Phasenverschiebung zwischen Domänen unterschiedlicher Polarisierung beträgt 180° , deshalb sind in Abbildung 6.31(b) $+180^\circ$ und -180° mit derselben Farbe dargestellt. Bemerkenswert sind nun die Bereiche, die eine mittlere Phasenverschiebung um die $\pm 90^\circ$ zeigen, weil sie nicht ferroelektrisch sind. Diese Bereiche stimmen gut mit den erhöhten Bereichen in der Topographieaufnahme in Abb. 6.31(b) überein. Erhöhte Bereiche in der Topographie von PZT(29/71) sind auch in den Abbildungen 6.21(a) und 6.21(c) zu sehen. Mit Hilfe² von PFM wurde nun gezeigt, dass diese „Ausscheidungen“ nicht ferroelektrisch sind, da sie eine mittlere Phasenverschiebung von $\pm 90^\circ$ hervorrufen. Die Abbildungen 6.31(c) und (d) zeigen analog zu Abb. 6.31(a) und (b) Topographie und Piezoantwort der epitaktischen Schicht PBZT(89/11)(29/71) in einem kleineren Bereich von $1\ \mu\text{m}$ mal $1\ \mu\text{m}$. Auch hier konnte ein Rahmen „eingeschrieben“ werden, dies zeigt eindeutig die Ferroelektrizität der Dünnschicht im nanoskopischen Maßstab. Um den eingeschriebenen Rahmen herum sieht man überdies Nanodomänen spontaner Polarisation.

Im folgenden wird der Frage nachgegangen, welchen Mechanismen die Koerzitivfeldstärke unterliegt. Dabei stellt sich insbesondere die Frage, ob der Anteil der a-Domänen eine Auswirkung auf die Koerzitivfeldstärke hat. Im Falle der remanenten Polarisation herrscht Einigkeit darüber, dass P_r proportional zum Anteil der c-Domänen ist [75], da nur diese ferroelektrisch schalten. Darüber hinaus zeigen Nagarajan et al., dass unter sehr hohen Feldern in isolierten PZT-Inseln von $1\ \mu\text{m}^2$ Größe a-c-Domänengrenzen wandern können und dadurch auch a-Domänen geschaltet werden können. Die remanente Polarisation wird in diesem Falle verdoppelt [76]. Die Koerzitivfeldstärke wird jedoch nicht im Zusammenhang mit dem Anteil der a-Domänen genannt. Dies suggeriert, dass der Anteil der a-Domänen keinen Effekt auf die Koerzitivfeldstärke besitzt. Andererseits findet die Nukleation des spontanen Zurückschaltens ohne angelegtes Feld (engl.: *back-switching*) von Domänen bevorzugt an den Grenzen zu a-Domänen statt [69].

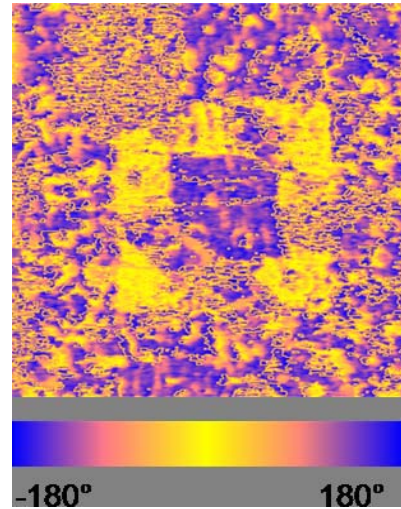
In einer dickenabhängigen Untersuchung zeigen Nagarajan et al. [77] anhand von epitaktischem PZT(20/80) auf LSCO, dass der Anteil an a-Domänen etwa linear mit der Schichtdicke zunimmt. Dadurch wird der Fehlanpassungsstress, den das Substrat verursacht, kompensiert³. Die Koerzitivfeldstärke nimmt in dieser Untersuchung jedoch nicht linear mit der Dicke ab, sondern sinkt von 150 nm auf 200 nm Schichtdicke abrupt von

²Die PFM-Messungen wurden von S. Röhrig am IFF/IEM im Forschungszentrum Jülich durchgeführt.

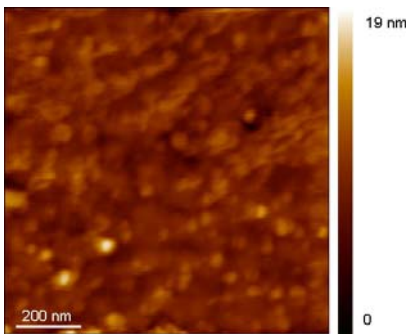
³Dies wurde 1976 von Roitburd theoretisch vorhergesagt [78]



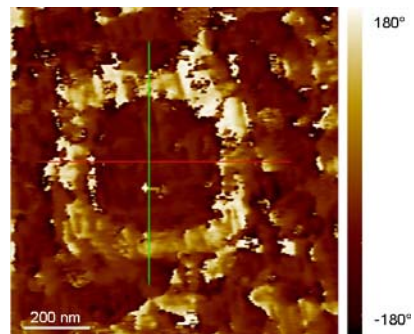
(a) PZT(29/71) Topographie



(b) PZT(29/71) Phase der Piezoantwort



(c) Topographie von PBZT(89/11)(29/71)



(d) Phase der Piezoantwort von PBZT(89/11)(29/71)

Abbildung 6.31.: (a) Topographische Aufnahme der epitaktischen PZT(29/71)-Schicht. (b) Phase der Piezoantwort bei 1,5 V und 7 kHz der epitaktischen PZT(29/71)-Schicht nach Polung eines quadratischen Rahmens mit ± 3 V. (c) Topographische Aufnahme der epitaktischen PBZT(89/11)(29/71)-Schicht. (d) Phase der Piezoantwort der epitaktischen PBZT(89/11)(29/71)-Schicht nach Polung eines quadratischen Rahmens.

6. Epitaktische perowskitische Dünnschichten

200 kV/cm auf 100 kV/cm ab und bleibt bis 400 nm Schichtdicke auf diesem Niveau. Die Tetragonalität der Elementarzelle sinkt von 1,08 bei 60 nm auf 1,06 bei 100 nm bis auf 1,05 bei 400 nm Schichtdicke [77]. Daraus lässt sich ableiten, dass weder Tetragonalität noch der Anteil der a-Domänen einen *direkten* Einfluss auf die Koerzitivfeldstärke haben.

Dawber et al. [79] behaupten, dass die Koerzitivfeldstärke im wesentlichen von der Dicke abhängt: $E_C = C \cdot d^{-2/3}$, mit C: Materialkonstante und d: Dicke. Theoretische Modellierung und experimentelle Daten von PVDF (Polyvinylidenfluorid, ein polymerisches Ferroelektrikum), PZT und KNO_3 stimmen im Dickenbereich von 1 nm bis 100 μm überein. In dünnen Schichten sei die unvollständige Ladungskompensation an der Grenzschicht von Ferroelektrikum zu Elektrode wichtig. Daraus resultiere ein Depolarisationsfeld, das zur Differenz von gemessener und wahrer Koerzitivfeldstärke führe, so die Autoren. Andere Autoren [80, 81, 82] favorisieren das Konzept eines *dead layers*, einer Schicht geringer Permittivität an der Grenzschicht von Elektrode und ferroelektrischer Schicht, zur Erklärung der Dickenabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke.

Alle diese Veröffentlichungen zeigen, dass der Mechanismus der Koerzitivfeldstärke nicht vollständig verstanden ist und deshalb kontrovers diskutiert wird. Dass die verwendeten Materialien von Elektroden und Ferroelektrikum den gemessenen Wert der Koerzitivfeldstärke beeinflussen, ist jedoch allen Modellen gemein, dort setzt die vorliegende Arbeit an.

Tabelle 6.6 fasst neben den Leckstromwerten auch alle anderen ermittelten Werte der epitaktischen ferroelektrischen Dünnschichten zusammen. Bemerkenswert ist dabei, dass abgesehen vom geringleitenden Ast der Leckstromkurve von PBZT(89/11)(29/71), jeweils diejenige Probe mit der höheren remanenten Polarisation den geringeren Leckstrom und den geringeren minimum yield zeigt. Auch in den Absolutwerten gehen bei diesen vier Schichten hohe remanente Polarisation, geringer Leckstrom und geringer minimum yield einher. PZT(29/71) zeigt in allen drei Eigenschaften dabei die besten Werte, wenn man den geringleitenden Ast von PBZT(89/11)(29/71) außer acht lässt.

6.5. Auswirkung des Bariums in epitaktischen Schichten

Bei Betrachtung aller Ergebnisse der epitaktischen Schichten fallen PZT(29/71) und PBZT(89/11)(29/71) besonders auf, da diese in allen Eigenschaften gute Werte zeigen: Die Stöchiometriewerte sind sehr nahe bei 1 (0,97 für die PZT-Schicht und 0,99 für die PBZT-Schicht), die Oberflächen sind recht glatt, die *Reciprocal Space Mappings* sind aussagekräftig, die Tetragonalität ist jeweils recht hoch, die dielektrischen Verluste und die Leckströme sind gering und die ferroelektrischen Eigenschaften sind stark ausgeprägt. Darüber hinaus besitzen beide Schichten einen Zirkongehalt von 0,29. Dies bedeutet, dass

Probenname	$\frac{\text{Pb+Bz}}{\text{Zr+Ti}}$	Dicke [nm]	Oberflächenrauigkeit σ_{RMS}	ϵ	δ_{Kipp}	Permittivität ϵ	dielektrische Verluste	remanente Polarisation [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	Koerzitivfeldstärke [kV/cm]	Imprint [kV/cm]	minimum yield [%]	Leckstromdichte bei 100 kV/cm [$\frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$]
PZT(27/73)	0,86	119	4,47	1,036	1,42							
PZT(29/71)	0,97	111	10,86	1,037	1,58	293	0,02	52,2	134,0	44,8	30,7	$6,0 \cdot 10^{-8}$
PZT(31/69)	1,33	116	18,82	1,016	0,95	524	0,05	13,9	79,0	22,2	38,2	$4,6 \cdot 10^{-5}$
PBZT(82/18)(24/76)	1,03	108		1,023	0,81			25,1	71,6	7,6	45,8	
PBZT(78/22)(26/74)	1,04	107		1,023	0,54							
PBZT(82/18)(26/74)	1,11	112	14,68	1,024	0,66	489	0,07	8,7	65,5	1,5	48,4	$2,3 \cdot 10^{-4}$
PBZT(89/11)(29/71)	0,99	113	14,74	1,030	0,97	529	0,04	28,6	82,1	1,1	34,4	$\begin{pmatrix} 1,5 \cdot 10^{-8} \\ 3,44 \cdot 10^{-7} \end{pmatrix}$

Tabelle 6.6.: Übersicht der Eigenschaften epitaktischer PZT-/PBZT-Dünnschichten. Die verschiedenen Werte von PBZT(89/11)(29/71) stammen aus der asymmetrischen Leckstromkurve (s. Abb. 6.27).

6. Epitaktische perowskitische Dünnschichten

man die Auswirkung des Bariums in PZT anhand dieser beiden Schichten aufgrund ihrer hohen Qualität und des exakt gleichen Zr-Gehalts genauer studieren kann.

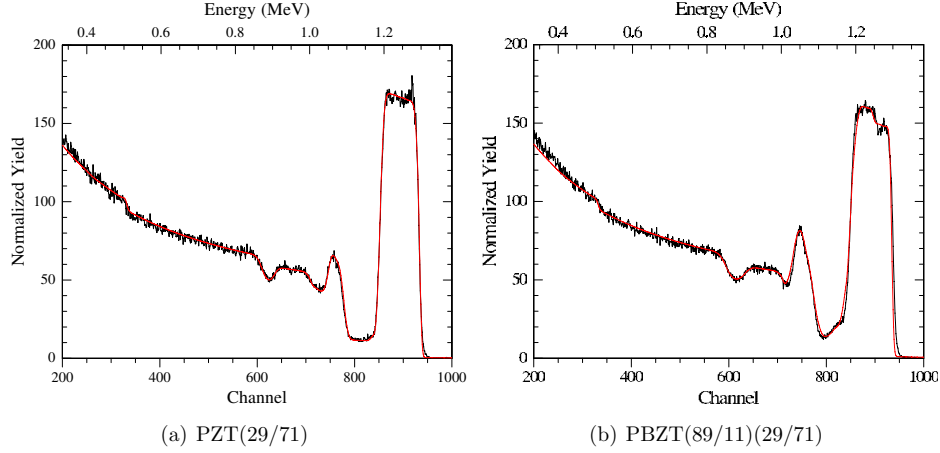


Abbildung 6.32.: RBS-Messungen (schwarz) und Simulationen (rot, glatt) der epitaktischen Schichten **(a)** PZT(29/71) und **(b)** PBZT(89/11)(29/71).

Die Abbildungen 6.32(a) und (b) zeigen nochmal im Vergleich die RBS-Spektren der Proben PZT(29/71) und PBZT(89/11)(29/71). Je näher an der Oberfläche und je schwerer das rückstreuende Atom in der Schicht ist, umso weiter rechts im Spektrum ergibt sich ein Signal. Bei PBZT(89/11)(29/71) sieht man durch das zusätzliche Barium eine deutliche Stufe bei Channel 900, PZT(29/71) zeigt einen leichten Bleiüberschuss an der Schichtoberfläche.

Probenname	Pb [%]	Ba [%]	Zr [%]	Ti [%]	$\frac{Pb+Ba}{Zr+Ti}$	Dicke [nm]
PZT(29/71)	100	0	29	71	0,97	111
PBZT(89/11)(29/71)	89	11	29	71	0,99	113

Tabelle 6.7.: Zusammensetzungen und Dicken der epitaktischen Schichten PZT(29/71) und PBZT(89/11)(29/71) auf STO/SRO-Substraten.

Tabelle 6.7 listet die aus den RBS-Messungen gewonnenen Daten auf. Beide Schichten haben den gleichen Zr-Gehalt von 0,29 und eine leichte Unterstöchiometrie. Die Dicken der Schichten sind nahezu identisch und die PBZT-Schicht besitzt einen Bariumanteil von 0,11.

6.5. Auswirkung des Bariums in epitaktischen Schichten

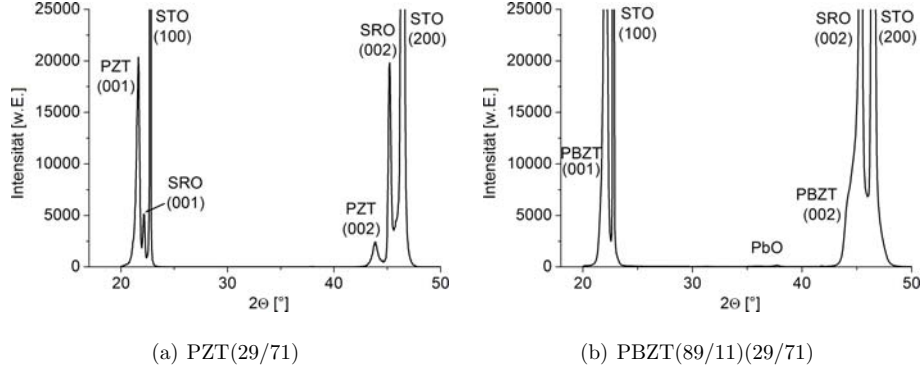


Abbildung 6.33.: Röntgendiffraktogramme der epitaktischen Schichten **(a)** PZT(29/71) und **(b)** PBZT(89/11)(29/71).

In den Abbildungen 6.33(a) und (b) sind die Röntgendiffraktogramme der beiden hier untersuchten Schichten gegenübergestellt. Die etwas weniger unterstöchiometrische Schicht PBZT(89/11)(29/71) zeigt einen kleinen Reflex, der von kristallinem PbO herrührt. Die PBZT-Peaks von PBZT(89/11)(29/71) sind im Gegensatz zu den PZT-Peaks von PZT(29/71) nicht klar von den SRO-Peaks des Substrats separiert, da die PBZT-Peaks zu den SRO-Peaks hin verschoben und breiter als die PZT-Peaks sind.

Die Abbildungen 6.34 und 6.35 zeigen die *Reciprocal Space Mappings* der beiden Schichten im direkten Vergleich. Der Unterschied von einer PBZT-Schicht mit Barium zu einer PZT-Schicht ohne Barium wird hier deutlich sichtbar. Durch das Barium verringert sich die Aufspaltung der P(B)ZT(400)-Peaks, die Form des P(B)ZT(004)-Peaks wird breiter und die Reflexe rücken in der Grafik vertikal zusammen. Dies wird durch veränderte Gitterparameter und veränderte Kippwinkel der Domänen verursacht, diese Änderungen sind in Tabelle 6.5 aufgeführt. Durch die Substitution von Barium in PZT wird $a_{||}$ vergrößert und $c_{\perp}$ verkleinert. Als Folge davon sinken ihr Verhältnis c/a und die Verkippung der a -Domänen in der c -Achsen orientierten Schicht.

Probenname	Zr	Ba	A/B	$a_{ }$ [Å]	$c_{\perp}$ [Å]	c/a	$\delta_{theo.}$ [°]	$\delta_{exp.}$ [°]
PZT(29/71)	29	0	0,97	3,98	4,13	1,037	2,10	1,58
PBZT(89/11)(29/71)	29	11	0,99	3,99	4,11	1,030	1,69	0,97

Tabelle 6.8.: Aus RSMs gewonnene Daten der in diesem Abschnitt untersuchten epitaktischen Schichten.

6. Epitaktische perowskitische Dünnschichten

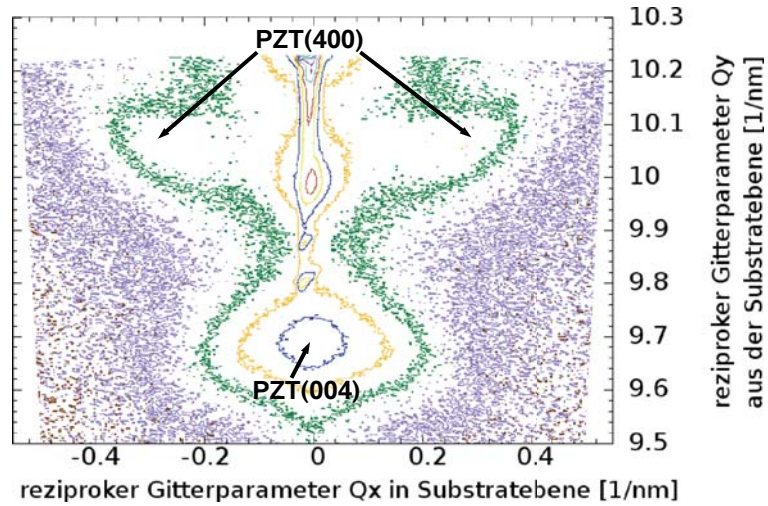


Abbildung 6.34.: *Reciprocal Space Mapping* der epitaktischen PZT(29/71)-Schicht auf SRO(001)/STO(100)-Substrat nahe dem STO(004)-Peak. Verschiedene Höhen werden jeweils durch verschiedene Farben kenntlich gemacht.

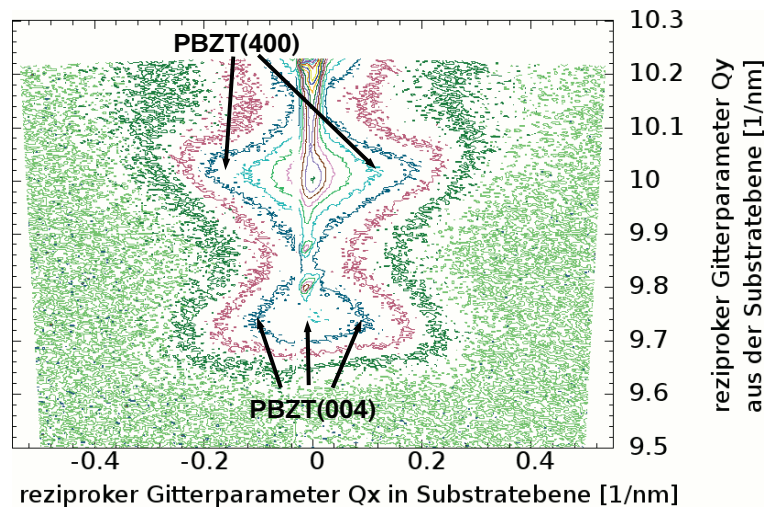


Abbildung 6.35.: Aus zwei Messungen zusammengesetztes *Reciprocal Space Mapping* der epitaktischen PBZT(89/11)(29/71)-Schicht auf SRO(001)/STO(100)-Substrat bei dem STO(204)-Peak. Verschiedene Höhen werden jeweils durch verschiedene Farben kenntlich gemacht.

6.5. Auswirkung des Bariums in epitaktischen Schichten

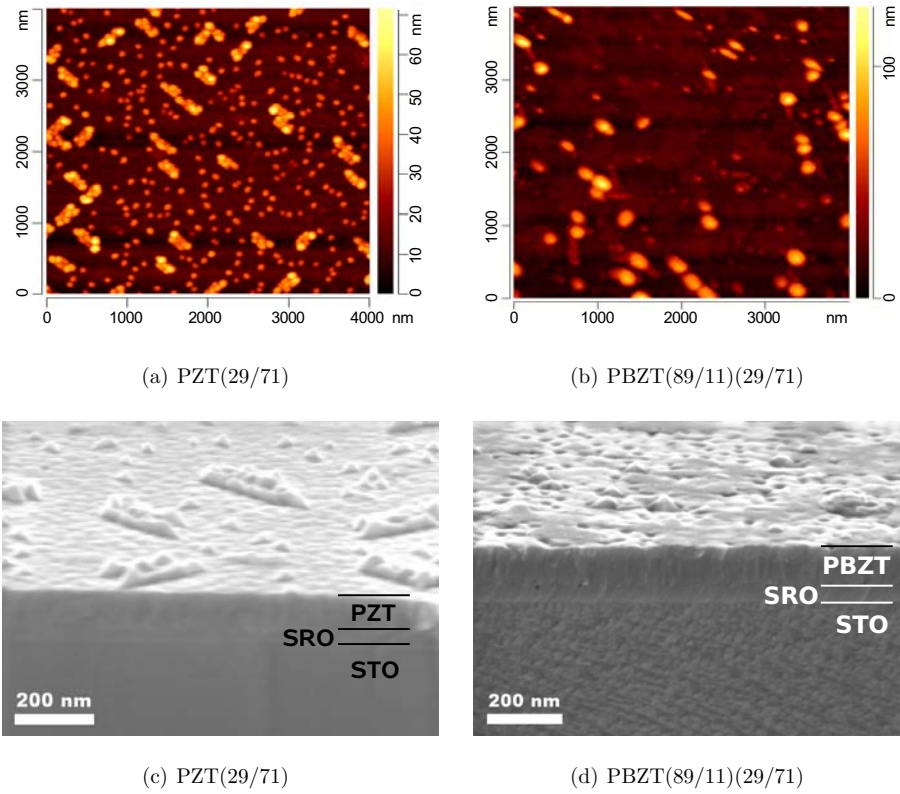


Abbildung 6.36.: (a) AFM-Aufnahme der epitaktischen PZT(29/71)-Schicht. Die mittlere Rauigkeit σ_{RMS} beträgt 10,86 nm, die Stöchiometrie ist $\frac{Pb}{Zr+Ti}=0,97$.
 (b) Rasterkraftmikroskop-Aufnahme der epitaktischen PBZT(89/11)(29/71)-Schicht. Die mittlere Rauigkeit σ_{RMS} beträgt 14,74 nm, die Stöchiometrie ist $\frac{Pb+Ba}{Zr+Ti}=0,99$.
 (c) SEM-Aufnahme der epitaktischen PZT(29/71)-Schicht mit der Stöchiometrie $\frac{Pb}{Zr+Ti}=0,97$.
 (d) Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der epitaktischen PBZT(89/11)(29/71)-Schicht.

6. Epitaktische perowskitische Dünnschichten

In den Abbildungen 6.36(a) bis (d) sieht man jeweils Rasterkraft- und Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der epitaktischen Schichten PZT(29/71) und PBZT(89/11)(29/71). Die PZT-Schicht zeigt in beiden Darstellungen der Oberfläche pyramidale Ausscheidungen, die teilweise in Ketten angeordnet sind, welche in einem Winkel von 90° zueinander stehen. Die mittlere Rauigkeit dieser Schicht beträgt 10,86 nm. Die PBZT-Schicht hingegen hat eine etwas höhere Rauigkeit von 14,74 nm, die auf den etwas höheren Blei/Barium-Gehalt zurückgeführt werden kann. Denn im Vergleich mit anderen Schichten wurde in Abschnitt 6.1 gezeigt, dass die Oberflächenrauigkeit in erster Linie vom Verhältnis A/B des Perowskits abhängt.

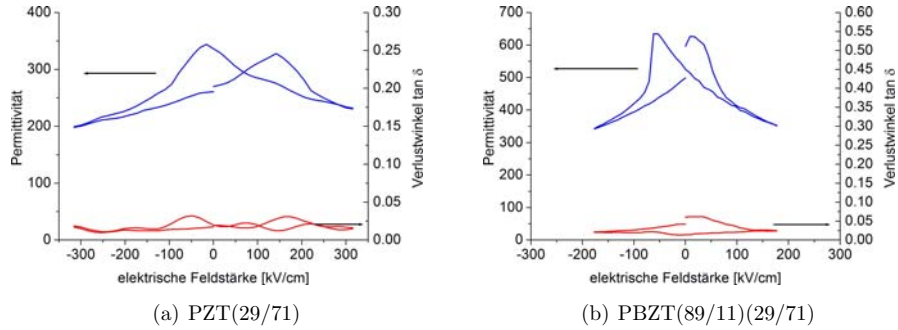


Abbildung 6.37.: (a) Permittivität und dielektrische Verluste der epitaktischen PZT(29/71)-Schicht über dem angelegten Vorspannungsfeld bei 10 kHz. (b) Permittivität und dielektrische Verluste der epitaktischen PBZT(89/11)(29/71)-Schicht über dem angelegten Vorspannungsfeld bei 10 kHz.

Die Abbildungen 6.37(a) und (b) zeigen Permittivität und dielektrische Verluste der beiden Schichten. Durch die Substitution mit Barium wurde die dielektrische Eigenschaft der Schicht verstärkt: Die Permittivität erhöht sich um gut 70 %, die dielektrischen Verluste skalieren in etwa proportional dazu. Die horizontale Verschiebung der Permittivitätskurve von PZT(29/71) zu positiven Werten wird durch die Substitution mit Barium stark unterdrückt. Sie tritt bei der PBZT-Schicht nicht auf, die Permittivitätskurve ist achsensymmetrisch zu $x=0$. Die Ergebnisse der dielektrischen Messungen an diesen Schichten werden in Tabelle 6.9 noch einmal zusammengefasst.

In den Abbildungen 6.38(a) und (b) sieht man die Leckstromkurven der beiden hier betrachteten epitaktischen Schichten. Der flache Kurvenverlauf bei geringen Feldstärken liegt an der Auflösungsgrenze der Messapparatur, die durch Verwendung kleiner Messkontakte bei ca. 10^{-9} A/cm² liegt. Beide Schichten zeigen sehr geringe Leckströme von weniger als $4 \cdot 10^{-7}$ A/cm² bei 100 kV/cm.

6.5. Auswirkung des Bariums in epitaktischen Schichten

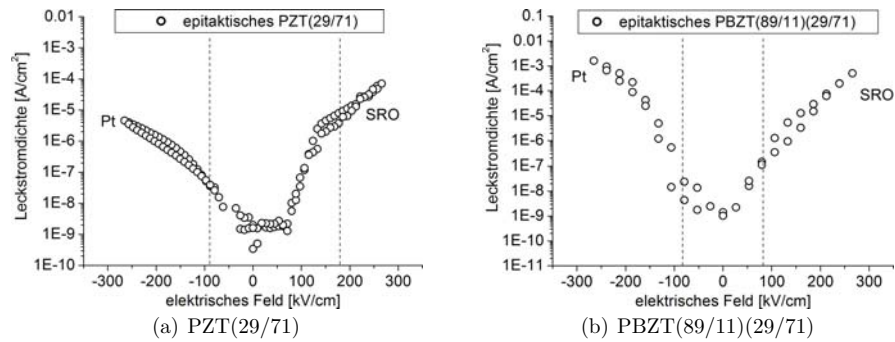


Abbildung 6.38.: Auftragung des Leckstromverhaltens der epitaktischen Dünnschichten PZT(29/71) (a) und PBZT(89/11)(29/71) (b) über dem angelegten elektrischen Feld. Bei positivem Feld ist SRO die Kathode, bei negativem Feld ist Pt die Kathode. Die gestrichelten Linien sind die Koerzitivfeldstärken.

Probenname	dielektrische		
	Permittivität	Verluste	Verschiebung
PZT(29/71)	293	0,02	64 kV/cm
PBZT(89/11)(29/71)	529	0,04	≈ 0 kV/cm

Tabelle 6.9.: Permittivitäten und dielektrische Verluste epitaktischer PZT- und PBZT-Dünnschichten.

6. Epitaktische perowskitische Dünnschichten

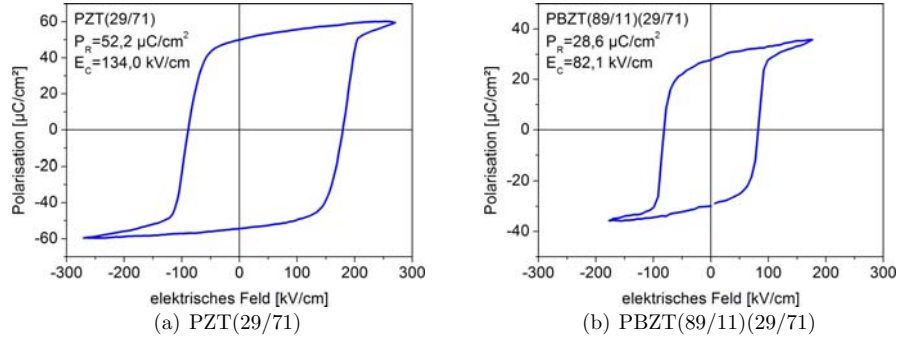


Abbildung 6.39.: (a) Hysteresekurve der epitaktischen PZT(29/71)-Schicht. (b) Hysteresekurve der epitaktischen PBZT(82/18)(26/74)-Schicht.

In den Abbildungen 6.39(a) und (b) werden die ferroelektrischen Messungen der beiden Schichten dargestellt. Durch die Substitution mit Ba verringert sich die Koerzitivfeldstärke deutlich auf Werte von unter 85 kV/cm. Die remanente Polarisation verringert sich dabei in gleichem Maße. Wie auch schon bei den dielektrischen Daten sieht man hier einen verschwindenden Imprint in der Messung der PBZT-Probe. Dies ist sehr erfreulich, da der Imprint für die Integration in Speicherbausteine ein großes Problem darstellt, da er zu Schreib- und/oder Lesefehlern führen kann. Die genauen Ergebnisse der ferroelektrischen Messungen sind in Tabelle 6.10 aufgeführt.

Probenname	remanente Polarisation [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	Koerzitiv- feldstärke [kV/cm]	Imprint [kV/cm]	minimum yield im RBS	$\frac{Pb+Ba}{Zr+Ti}$
PZT(29/71)	52,2	134,0	44,8	30,7 %	0,97
PBZT(89/11)(29/71)	28,6	82,1	1,1	34,4 %	0,99

Tabelle 6.10.: Remanente Polarisation, Koerzitivfeldstärke, Imprint, minimum yield und Stöchiometrie epitaktischer PZT- und PBZT-Dünnschichten.

Die Tabelle 6.11 fasst alle Daten der beiden in diesem Abschnitt untersuchten epitaktischen ferroelektrischen dünnen Schichten zusammen und zeigt damit die Auswirkungen der Substitution von Ba in PZT zusammenfassend auf.

Probenname	Pb+Bz Zr+Ti	Dicke [nm]	Oberflächenrauigkeit σ_{RMS}	α_c	δ_{Kipp}	Permittivität ϵ	dielektrische Verluste	remanente Polarisation $\left[\frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}\right]$	Koerzitivfeldstärke $\left[\frac{\text{kV}}{\text{cm}}\right]$	Imprint $\left[\frac{\text{kV}}{\text{cm}}\right]$	minimum yield [%]	Leckstromdichte bei 100 kV/cm $\left[\frac{\text{A}}{\text{cm}^2}\right]$
PZT(29/71)	0,97	111	10,86	1,037	1,58	293	0,02	52,2	134,0	44,8	30,7	$6,0 \cdot 10^{-8}$
PBZT(89/11)(29/71)	0,99	113	14,74	1,030	0,97	529	0,04	28,6	82,1	1,1	34,4	$\begin{pmatrix} 1,5 \cdot 10^{-8} \\ 3,44 \cdot 10^{-7} \end{pmatrix}$

Tabelle 6.11.: Übersicht der Eigenschaften epitaktischer PZT-/PBZT-Dünnschichten. Die verschiedenen Werte von PBZT(89/11)(29/71) stammen aus der asymmetrischen Leckstromkurve (s. Abb. 6.27).

6.6. Schlussbetrachtung

In diesem Kapitel wurde der Einfluss des Bariums auf die strukturellen, dielektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften sowie auf das Leckstromverhalten dargelegt. Es ist gelungen, hochwertige epitaktische PZT- und PBZT-Dünnschichten bei einer Suszeptortemperatur von 680 °C und einem Reaktordruck von 2 mbar herzustellen. Diese wurden per Rutherford Backscattering auf ihre Stöchiometrie hin untersucht, dabei zeigte lediglich eine Schicht eine Fehlstoichiometrie von mehr als 15 %.

In Röntgen- 2Θ - ω -Messungen sieht man die die (001)-Vorzugsorientierung des Schichtwachstums und geringe Anteile an kristallinem PbO, darüberhinaus weist das Polardigramm die Hetero-Epitaxie nach. Mit Hilfe von *Reciprocal Space Mappings* konnte die Tetragonalität der Einheitszellen bestimmt werden und die 90°-Domänen (a-Domänen) auf ihren Verkipfungswinkel hin untersucht werden. Der Volumenanteil der a-Domänen in PZT ist im tetragonalen Regime höher als im rhomboedrischen, durch Substitution mit Ba wird dieser weiter erhöht. Die Tetragonalität sinkt mit steigendem Ba-Anteil ebenso wie der Kippwinkel der a-Domänen. Durch schichtinternen Stress gilt $a_{\perp} \neq a_{\parallel}$ und $c_{\perp} \neq c_{\parallel}$, dadurch verkippen die a-Domänen um 0,67° weniger als im Falle von $a_{\perp} = a_{\parallel}$ und $c_{\perp} = c_{\parallel}$. Unterhalb von einer Tetragonalität von 1,012 ist es möglich, dass durch die substratinduzierte Druckspannung die a-Domänen zu c-Domänen werden. In reinem PZT sind Untersuchungen dieser Art nicht möglich, weil dieses bis kurz vor dem morphotropen Phasenübergang eine höhere Tetragonalität als 1,012 zeigt. Am morphotropen Phasenübergang ändert sich die Tetragonalität in PZT recht sprunghaft und nicht kontinuierlich wie in PBZT (s. Abbildung 5.7).

Mit Hilfe von AFM-Aufnahmen wurde die Oberflächenbeschaffenheit der Schichten untersucht, SEM-Aufnahmen lieferten Informationen über das Wachstum innerhalb der Schicht. Untersuchungen per PFM legen nahe, dass die Ausscheidungen an der Oberfläche der Schichten aus Bleioxid, welches man ebenfalls in den 2Θ - ω -Scans sah, bestehen, da sie nicht ferroelektrisch sind. Es gibt einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Oberflächenrauigkeit der Schichten und dem Bleigehalt. Barium wirkt sich eher nicht rauigkeitserhöhend aus.

In den dielektrischen Eigenschaften zeigen SRO/PZT/Pt-Strukturen nicht-symmetrische Permittivitätskurven mit einer Verschiebung von 64 und 39 kV/cm, die Kurven von SRO/PBZT/Pt-Strukturen sind dagegen symmetrisch. Die Permittivität ist in PBZT im Mittel höher als in PZT (510 zu 410), die dielektrischen Verluste skalieren in erster Linie mit der Permittivität. In ferroelektrischen Messungen wird das asymmetrische Verhalten der PZT-Schichten mit Verschiebungen von 22 und 44 kV/cm bestätigt, die Hysteresekurven von PBZT sind punktsymmetrisch zum Ursprung. Stöchiometrisches PZT zeigt die höchste remanente Polarisation (52 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) und die höchste Koerzitivfeldstärke

6.6. Schlussbetrachtung

(134 kV/cm), PBZT hingegen zeigt bei einer remanenten Polarisation von $29 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ eine Koerzitivfeldstärke von nur 82 kV/cm.

Im Gegensatz zu den polykristallinen Schichten resultiert die Substitution von Ba in PZT in den epitaktischen Schichten in einer verringerten Koerzitivfeldstärke. Eine erhöhte Fehlstöchiometrie und ein erhöhter Ba-Gehalt verringern die remanente Polarisation. Den geringsten Leckstrom zeigt eine epitaktische PBZT-Schicht mit $1,5 \cdot 10^{-8} \text{A}/\text{cm}^2$. Durch die Substitution von Ba in PZT werden in epitaktischen Schichten die dielektrischen Eigenschaften verstärkt und die Koerzitivfeldstärke gesenkt.

6. *Epitaktische perowskitische Dünnschichten*

7. Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde erstmals eine systematische Untersuchung von polykristallinem und epitaktischem $(\text{Pb,Ba})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PBZT) in dünnen Schichten, die per Metallorganischer Chemischer Gasphasenabscheidung (MOCVD) hergestellt wurden, durchgeführt. Bis dato wurde PBZT als Schichtmaterial nur unzureichend untersucht. Das Konzept der gepulsten Metallorganischen Chemischen Gasphasenabscheidung mit flüssiger Prekursorzuführung (engl.: *pulsed liquid-delivery MOCVD*) wurde genutzt, um ferroelektrische PZT- und PBZT-Dünnschichten von hoher Qualität herzustellen. Es ist gelungen, stabile Prozessbedingungen für die Abscheidung des fünfkomponentigen Systems PBZT auf Ir-beschichteten Si-Substraten und Strontiumruthenat (SRO) -beschichteten Strontiumtitanat (STO) -Einkristallen zu finden. Zur Vorbereitung wurden die Prekursoren chemisch analysiert und ihre binären Oxide hergestellt und ausführlich untersucht. Die Schichten wurden auf Pt/Si- und Ir/Si-Substraten polykristallin, und auf SRO/STO-Substraten hetero-epitaktisch abgeschieden. Der Anteil der Ba-Substitution des Bleis variierte zwischen 0 at% (PZT) und 22 at%, der Zr-Anteil auf dem B-Platz des Perowskits ABO_3 zwischen 24 at% und 60 at%.

PBZT ist ein System mit kontinuierlich verringerbarer Tetragonalität per Variation des Bariumgehalts. Dabei besitzt es nicht das Problem hoher Leckströme wie Blei-Barium-Titanat (PBT) und knüpft am technologisch relevanten PZT-System an. Die an PBZT-Keramiken mit steigendem Ba-Gehalt beobachtete Verschiebung des morphotropen Phasenübergangs zu niedrigerem Zirkongehalt wurde auch in dünnen polykristallinen Schichten nachgewiesen. Die Aufspaltung des (200)-Reflexes in der Röntgenbeugungsmessung verschwand durch einen Ba-Anteil von 17 at% auf dem A-Platz des Perowskits schon bei einem Zr-Gehalt von 44 at% auf dem B-Platz, anstelle von 52 at% im Falle von PZT. In dieser Hinsicht besitzt Barium eine ähnliche Auswirkung auf die Kristallstruktur wie Zirkon.

Durch eine leicht geänderte Prozessführung und gleichzeitige Ba-Substitution des Bleis in PZT ist es gelungen, eine signifikante Verbesserung der Grenzschnittqualität hervorzurufen und die (111)-Textur der Ir-Elektrode des Substrates auch in der PBZT-Schicht zu

7. Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick

erhalten. HR-TEM-Aufnahmen zeigen einen scharfen Übergang von Substrat zu PBZT-Dünnschicht ohne eine Zwischenschicht, welche man im Falle von PZT beobachten kann. Morphologisch erhält man an der Oberfläche der polykristallinen Schichten durch die Ba-Substitution kleine spitze Körner mit einer homogenen Oberflächenstruktur.

Die Tetragonalität c/a von PBZT nimmt linear mit dem Ba-Gehalt ab. Dies wurde an polykristallinen Schichten, und besonders deutlich an epitaktischen Schichten mit Hilfe des *Reciprocal Space Mappings* gezeigt (s. Abb. 6.19(b)). Die Verkipfung der a -Domänen in c -Achsen-orientierten Schichten wird durch den erhöhten Ba-Gehalt ebenfalls reduziert. Substratinduzierte Druckspannung resultiert in einer Reduktion der Gitterparameter parallel zur Substratebene. Dies führt zu einer konstant geringeren Verkipfung der a -Domänen in PZT und PBZT von ca. $0,67^\circ$ gegenüber der Verkipfung in einer spannungsfreien Schicht. Ohne die Substitution mit Ba kann man die Auswirkungen der Tetragonalität auf die Verkipfung der a -Domänen nicht äquivalent studieren, da sich die Tetragonalität von PZT in der Nähe des morphotropen Phasenübergangs recht sprungartig verringert und dort bereits gewisse Anteile der rhomboedrischen Phase vorhanden sind. In PBZT kann man die Tetragonalität durch den Ba-Anteil steuern, ohne unmittelbar auch rhomboedrische Anteile im Kristallaufbau zu erhalten.

In polykristallinen Schichten zeigten Stöchiometrien mit nominell $\frac{Pb+Ba}{Zr+Ti} > 1,00$ weniger elektrische Kurzschlüsse, in epitaktischen Schichten hatten Schichten mit Stöchiometrie-werten von nominell $\frac{Pb+Ba}{Zr+Ti}$ knapp unter 1,00 die besten ferroelektrischen Eigenschaften. In den dielektrischen Eigenschaften zeigen polykristalline PBZT-Schichten eine hohe Permittivität mit konstanten und vorspannungsfeldunabhängigen dielektrischen Verlusten, die geringer als im Falle von PZT sind.

In epitaktischen 110 nm dünnen PBZT-Schichten ist es gelungen, die Koerzitivfeldstärke auf 82 kV/cm zu senken, unter Beibehaltung eines guten Wertes für die remanente Polarisation von $29 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Die dielektrischen Eigenschaften wurden durch die teilweise Ersetzung von Pb durch Ba in PZT verstärkt. Im Vergleich zu Literaturwerten von gesputtertem PBZT besitzen eigene polykristalline Schichten sehr gute Eigenschaften mit besseren Werten von Leckstrom, Permittivität, dielektrischen Verlusten, remanenter Polarisation und Koerzitivfeldstärke. Die epitaktischen PBZT-Schichten mit SRO- und Pt-Elektroden zeigen kaum Imprint, im Gegensatz zu einer Verschiebung von bis zu 44 kV/cm bei epitaktischen PZT-Schichten auf denselben Elektroden.

Ausblick

In Abbildung 6.19(b) wurde der experimentell bestimmte Kippwinkel der a -Domänen in den c -Achsen-orientierten Dünnschichten über dem Ba-Gehalt aufgetragen. Die Verlängerung der Geraden schneidet bei einem gewissen Ba-Gehalt die Abszisse. Es wäre äußerst interessant, epitaktisches PBZT mit hohen Ba-Gehalten herzustellen, um den Kippwinkel

in epitaktischen PBZT-Schichten im speziellen, und das Verhalten der Phasenübergänge in PBZT im allgemeinen, ausführlicher zu studieren.

Die Eigenschaften polykristalliner Schichten werden stark von Orientierungs- und Grenzflächeneffekten beeinflusst. In dieser Arbeit wurde die Orientierungsabhängigkeit durch die Herstellung epitaktischer Schichten weitestgehend unterdrückt. Um die Grenzflächeneffekte für polykristalline Schichten zu minimieren, könnte man oxidische Elektroden ebenfalls per MOCVD *in-situ* herstellen.

7. Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick

Danksagung

Ohne die Hilfe vieler Personen wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Daher möchte ich mich an dieser Stelle bei ihnen herzlich bedanken.

Prof. Dr. R. Waser möchte ich für die Möglichkeit danken, diese Arbeit unter seiner Leitung an seinem Institut in Jülich durchführen zu können.

Prof. Dr. A. Vescan danke ich für die gewissenhafte Übernahme des Koreferats, Prof. Dr. B. Rembold und Prof. Dr. W. Mokwa für die bereitwillige Vervollständigung der Prüfungskommission,

Dr. S. Hoffmann-Eifert für die umfassende Betreuung, die auch Teile ihrer Freizeit kostete, M. Gebauer für seine tatkräftige Hilfe,

Dipl.-Ing. W. Krumpen für die prompten und zuverlässigen XRF-Messungen,

Dr. T. Watanabe für fruchtbare Diskussionen und hilfreiche Anregungen,

M. Gerst für die Steuerungssoftware und die große Hilfe bei elektronischen Problemen,

Dr. K. Saito für seine persönliche Einführung in die Welt des RSM,

Prof. Dr. H. Schroeder für seine Hilfe zum Verständnis des Leckstroms in dünnen Schichten,

Dipl.-Phys. S. Röhrig für aufschlussreiche PFM-Bilder,

Dr. A. Besmehn für ihre Unterstützung durch XPS-Messungen,

G. Wasse für die Anfertigung der vielen SEM-Bilder,

D. Erdogljaja für die Herstellung der Messstrukturen,

Dr. J. Schubert und Dr. R. Dittmann für die SRO-Substrate,

Dr. T. N. Heeg und Dipl.-Ing. M. Roeckerath für die Durchführung der RBS-Messungen,

Dipl.-Ing. D. Bräuhäus für die Iridierung der Si-Wafer,

D. Leisten für den Waferzuschnitt,

Dr. S. Mi für die HRTEM-Bilder,

Dipl.-Ing. H. Lippert und N. Merki für die Analyse der Prekursoren,

H. Bierfeld für die Lösung der Pumpenprobleme,

den Kollegen des IEM und IWE II für die schöne Zeit, auch im Kleinwalsertal,

meinen Eltern für die Unterstützung während des Studiums

und meiner Frau Sabine für unzählbar viele Dinge.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Wong. Die Terabyte-Platte ist in Sicht. <http://www.spiegel.de/netzwelt/technologie/0,1518,422458,00.html>, Juni 2006.
- [2] R. Waser (Ed.). *Nanoelectronics and Information Technology: Advanced Electronic Materials and Novel Devices*. Wiley VCH, 2005.
- [3] C. A-Paz de Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillan, M. C. Scott, and J. F. Scott. Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum electrodes. *Nature*, 374:627–629, 2002.
- [4] S. R. Shannigrahi and H. M. Jang. Fatigue-free lead zirconate titanate-based capacitors for nonvolatile memories. *Applied Physics Letters*, 79(7):1051–1053, 2001.
- [5] M. Adachi, J. Harada, T. Ikeda, S. Nomura, E. Sawaguchi, and T. Yamada. *Landolt-Börnstein Group III Condensed Matter*, volume 16A. Springer Verlag, 1981.
- [6] T. Ikeda. Studies on (Ba-Pb)(Ti-Zr)O₃ System. *Journal of the physical society of Japan*, 14(2):168–174, 1959.
- [7] H. Funakubo, K. Imashita, N. Kieda, and N. Mizutani. Formation of Epitaxial Pb(Zr,Ti)O₃ Film by CVD. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 99:248–250, 1991.
- [8] H. Funakubo, K. Imashita, K. Shinozaki, and N. Mizutani. Deposition Conditions of Epitaxially Grown PZT Films by CVD. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 102:795–798, 1994.
- [9] K. Nagashima, M. Aratani, and H. Funakubo. Improvement of Property of Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ Thin Film Prepared by Source Gas Pulse-Introduced Metalorganic Chemical Vapor Deposition. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39:L996–L998, 2000.
- [10] Y. K. Kim, H. Morioka, R. Ueno, S. Yokoyama, K. Lee, and S. Baik. Domain structures and piezoelectric properties in epitaxial Pb(Zr_{0.35}Ti_{0.65})O₃ thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 88:252904, 2006.

- [11] H. Funakubo, K. Tokita, T. Oikawa, and M. Aratani. Comparison of crystal structure and electrical properties of tetragonal and rhombohedral $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ films prepared at low temperature by pulsed-metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 92(9):5448–5452, 2002.
- [12] S. Yokoyama, T. Ozeki, and T. Oikawa H. Funakubo. Preparation of Orientation-Controlled Polycrystalline $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Thick Films on (100)Si Substrates by Metalorganic Chemical Vapor Deposition and Their Electrical Properties. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41:6705–6708, 2002.
- [13] T. Yamamoto. Ferroelectric Properties of the PbZrO_3 - PbTiO_3 System. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35:5104–5108, 1996.
- [14] M. Aratani, K. Nagashima, and H. Funakubo. Preparation of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Thin Films by Source Gas Pulse-Introduced Metalorganic Chemical Vapor Deposition. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40:4126–4130, 2001.
- [15] T. Oikawa, H. Funakubo, H. Morioka, and K. Saito. Film Thickness Dependence of Electrical Properties for $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Thin Films Prepared on (111)Ir/ TiO_2 / SiO_2 /Si and (111)Pt/ TiO_2 / SiO_2 /Si Substrates by Pulsed-Metalorganic Chemical Vapor Deposition. *Integrated Ferroelectrics*, 59:1421–1428, 2003.
- [16] M. Aratani, T. Ozeki, and H. Funakubo. Low Temperature Deposition of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Film by Source Gas Pulse-Introduced Metalorganic Chemical Vapor Deposition. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40:L343–L345, 2001.
- [17] H. Schlichting. *Grenzschicht-Theorie*. G. Braun, Karlsruhe, 1982.
- [18] C. E. Morosanu. *Thin Films by Chemical Vapour Deposition, Thin Films Science and Technology*. Elsevier, 1990.
- [19] H. R. Christen. *Chemie*. Diesterweg, 1984.
- [20] Symposium on Polar Oxides. *Polar Oxides. Properties, Characterization and Imaging*. POLECER, 2003.
- [21] M. Grossmann, D. Bolten, O. Lohse, U. Boettger, R. Waser, and S. Tiedke. Correlation between switching and fatigue in $\text{PbZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$ thin films. *Applied Physics Letters*, 77(12):1894–1896, 2000.
- [22] R. Ganster. *Metallorganische Gasphasenabscheidung (MOCVD) oxidischer Barium-Titanat-Zirkonat für integrierte Kondensatoren*. Dissertation, RWTH Aachen, (2004).

- [23] A. C. Jones and P. R. Chalker. Some recent developments in the chemical vapour deposition of electroceramic oxides. *Journal of Physics D*, 36:R80–R95, 2003.
- [24] S. Willbold. NMR-Analyse. *Analysebericht des ZCH Nr.: 111/05*, 2005.
- [25] H. Lippert. Analyse von β -diketonaten in Butylacetat. *Analysebericht des ZCH Nr.: 495/04 und 112/05*, 2005.
- [26] H. Lippert. Analyse der Verunreinigungen in org. Metall-Verbindungen. *Analysebericht des ZCH Nr.: 111/05*, 2005.
- [27] K. Szot, W. Speier, G. Bihlmayer, and R. Waser. Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO_3 . *Nature Materials*, 5:312–320, 2006.
- [28] W. Pies and A. Weiss. *Landolt-Börnstein Group III Condensed Matter*, volume 7F. Springer Verlag, 1977.
- [29] K. Takahashi, T. Oikawa, K. Saito, S. Kaneko, H. Fujisawa, M. Shimizu, and H. Funakubo. Effect of Strain in Epitaxially Grown SrRuO_3 Thin Films on Crystal Structure and Electric Properties. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41:5376–5380, 2002.
- [30] Jürgen Schubert. persönliche Mitteilung, 2006.
- [31] H. Myoren, T. Matsumoto, and Y. Osaka. Infrared Polarized Reflection Spectra of SrTiO_3 Thin Films on Metal/Si. *JJAP*, 31:L1425–L1428, 1992.
- [32] S. Momose, T. Nakamura, and K. Tachibana. Effects of Gas-Phase Thermal Decompositions of Chemical Vapor Deposition Source Molecules on the Deposition of (Ba, Sr) TiO_3 Films: A Study by In Situ Fourier Transform Spectroscopy. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39:5384–5388, 2000.
- [33] T. Nakamura, S. Momose, R. Sahara, and K. Tachibana. Reaction Mechanism of Alkoxy Derivatives of Titanium Diketonates as Source Molecules in Liquid Source Metalorganic Chemical Vapor Deposition of (Ba, Sr) TiO_3 Films: A Study by In Situ Infrared Absorption Spectroscopy. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41:6624–6626, 2002.
- [34] T. Nakamura, T. Nishimura, S. Momose, and K. Tachibana. In Situ Infrared Spectroscopic Study on a Titanium Source in MOCVD. *Journal of The Electrochemical Society*, 151:C605–C609, 2004.
- [35] S. Momose, R. Sahara, T. Nakamura, and K. Tachibana. Diagnosis of Oxidation Reactions in Metalorganic Chemical Vapor Deposition of (Ba, Sr) TiO_3 Films by In

- Situ Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40:5501–5506, 2001.
- [36] R. Jenkins. *X-Ray Fluorescence Spectrometry*. John Wiley and Sons Inc, 1999.
- [37] U. Pietsch, V. Holy, and T. Baumbach. *High-resolution X-ray Scattering: From Thin Films to Lateral Nanostructures*. Springer-Verlag New York Inc., 2004.
- [38] K. Saito. *Structural Characterization of Ferroelectric Thin Film by X-Ray Diffraction Reciprocal Space Mapping*. Dissertation, Tokyo Institute of Technology, (2003).
- [39] R. Wiesendanger. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*. Cambridge University Press, 1994.
- [40] Dawn A. Bonnell, editor. *Scanning probe microscopy and spectroscopy: theory, techniques and applications*. Wiley-VCH, 2001.
- [41] Dror Sarid. *Scanning Force Microscopy*. Oxford University Press, 1994.
- [42] F. Peter. *Piezoresponse Force Microscopy and Surface Effects of Perovskite Ferroelectric Nanostructures*. Dissertation, RWTH Aachen, (2006).
- [43] H. Lichte, M. Reibold, K. Brand, and M. Lehmann. Ferroelectric electron holography. *ultramicroscopy*, 93:199–212, 2002.
- [44] P. K. Larsen, G. J. M. Dormans, D. J. Taylor, and P. J. van Veldhoven. Ferroelectric properties and fatigue of $\text{PbZr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49}\text{O}_3$ thin films of varying thickness: Blocking layer model. *J. of Appl. Phys.*, 76(4):2405–2413, 1994.
- [45] aixacct Systems GmbH. *TF Analyzer 2000 FE-Module Handbuch 1.45*. 2004.
- [46] S. Hoffmann-Eifert, J. Puchalla, L. Cattaneo, S. Carella, and R. Waser. Ferroelectric $(\text{Pb,Ba})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Thin Films grown by MOCVD. *Electrochemical Society Proceedings*, 2005-09:982–989, 2005.
- [47] H. Funakubo, K. Nagashima, K. Shinozaki, and N. Mizutani. Comparison of deposition behavior of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ films and its end-member-oxide films prepared by MOCVD. *Thin Solid Films*, 368:261–265, 2000.
- [48] S. Yokoyama, Y. Honda, H. Morioka, G. Asano, T. Oikawa, T. Iijima, H. Matsuda, and H. Funakubo. Compositional Dependence of Electrical Properties of Highly (100)-/(001)-Oriented $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Thick Films Prepared on Si Substrates by Metalorganic Chemical Vapor Deposition. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42:5922–5926, 2003.

- [49] S. Hiboux, P. Mural, and T. Maeder. Domain and lattice contributions to dielectric and piezoelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films as a function of composition. *J. Mater. Res.*, 14:12, 1999.
- [50] C. M. Foster, G.-R. Bai, R. Csencsits, J. Vetrone, R. Jammy, L. A. Wills, E. Carr, and Jun 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. *Journal of Applied Physics*, 81(5):2349–2357, 1997.
- [51] Y. Otani, N. Abe, S. Okamura, and T. Shiosaki. Influence of Post-Annealing on the Characteristics of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Thin Films Deposited by Liquid Delivery MOCVD Using a Cocktail Solution. *Integrated Ferroelectrics*, 59:1475–1482, 2003.
- [52] S. Jeong, J. Shi-Zhao, H. R. Kim, D.-Y. Park, C. S. Hwang, Y. K. Han, C. H. Yang, K. Y. Oh, S.-H. Kim, D.-S. Lee, and J. Ha. MOCVD of PZT Thin Films with Different Precursor Solutions for Testing Mass-Production Compatibility. *Journal of The Electrochemical Society*, 150:C678–C687, 2003.
- [53] M. Otsu, H. Funakubo, K. Shinozaki, H. Henmi, and N. Mizutani. Preparation of PZT film on (100)Pt/(100) MgO substrate by CVD and its properties. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 102:128, 1994.
- [54] H. R. Kim, S. Jeong, C. B. Jeon, O. S. Kwon, and C. S. Hwang. Metalorganic chemical vapor deposition of very thin $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films at low temperatures for high-density ferroelectric memory applications. *J. Mater. Res.*, 16:3583, 2001.
- [55] K. Tokita, M. Aratani, and H. Funakubo. Substrate effect on the crystal structure and ferroelectricity of low-temperature-deposited $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films by metal-organic chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 82(23):4122–4124, 2003.
- [56] Takashi Nakamura, Yuichi Nakao, Akira Kamisawa, and Hidemi Takasu. Preparation of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films on electrodes including IrO_2 . *Applied Physics Letters*, 65(12):1522–1524, 1994.
- [57] M. B. Kelman, P. C. McIntyre, A. Gruverman, B. C. Hendrix, S. M. Bilodeau, and J. F. Roeder. Origin and implications of the observed rhombohedral phase in nominally tetragonal $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65})\text{O}_3$ thin films. *J. Appl. Phys.*, 94(8):5210–5219, 2003.
- [58] S. Yokoyama, S. Okamoto, K. Saito, T. Iijima, H. Okino, T. Yamamoto, K. Nishida, T. Katoda, J. Sakai, and H. Funakubo. Characteristic Comparison Of Epitaxial PZT

- and PMN-PT Films Grown On (100)_cSrRuO₃//(100)SrTiO₃ Substrates By Metal-organic Chemical Vapor Deposition. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.*, 902E:T03–29.1–T03–29.6, 2006.
- [59] S. Karthäuser, E. Vasco, R. Dittmann, and R. Waser. Fabrication of arrays of SrZrO₃ nanowires by pulsed laser depositions. *Nanotechnology*, 15:122–125, 2004.
 - [60] R. Takayama and Y. Tomita. Preparation of epitaxial Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ thin films and their crystallographic, pyroelectric, and ferroelectric properties. *Journal of Applied Physics*, 65(4):1666–1670, 1989.
 - [61] B. Noheda, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, R. Guo, S.-E. Park, D. E. Cox, and G. Shirane. Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: The structure of PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃. *Phys. Rev. B*, 61(13):8687–8695, Apr 2000.
 - [62] Ragini, R. Ranjan, S. K. Mishra, and D. Pandey. Room temperature structure of Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ around the morphotropic phase boundary region: A Rietveld study. *J. Appl. Phys.*, 92:3266–3274, 2002.
 - [63] J. Puchalla, S. Hoffmann-Eifert, L. Cattaneo, S. Carella, and R. Waser. Ba substituted Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ Thin Films grown by MOCVD. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 902E(T04-06.1), 2005.
 - [64] K. Suzuki G. Shirane and. Crystal Structure of Pb(Zr-Ti)O₃. *Journal of the physical society of Japan*, 7:333, 1952.
 - [65] M. P. Moret, M. A. C. Devillers, K. Wörhoff, and P. K. Larsen. Optical properties of PbTiO₃, PbZr_xTi_{1-x}O₃, and PbZrO₃ films deposited by metalorganic chemical vapor on SrTiO₃. *Journal of Applied Physics*, 92:469, 2002.
 - [66] J. Puchalla, S. Hoffmann-Eifert, L. Cattaneo, S. Carella, and R. Waser. MOCVD Growth of (Pb,Ba)(Zr,Ti)O₃ Thin Films for Memory Applications. *Integrated Ferroelectrics*, 75:225–233, 2005.
 - [67] K. Torii, T. Kaga, and E. Takeda. Dielectric Properties of RF-Magnetron-Sputtered (Ba, Pb)(Zr, Ti)O₃ Thin Films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 31:2989–2991, 1992.
 - [68] Computer Graphic Service. <http://www.genplot.com>.
 - [69] C. S. Ganpule, V. Nagarajan, H. Li, A. S. Ogale, D. E. Steinhauer, S. Aggarwal, E. Williams, and R. Ramesh. Role of 90° domains in lead zirconate titanate. *Appl. Phys. Lett.*, 77(2):292–294, 2000.

- [70] S. P. Alpay, V. Nagarajan, L. A. Bendersky, M. D. Vaudin, S. Aggarwal, R. Ramesh, and A. L. Roytburd. Effect of the electrode layer in the polydomain structure of epitaxial $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ thin films. *Journal of Applied Physics*, 85(6):3271–3277, 1999.
- [71] K. Saito, I. Yamaji, T. Akai, M. Aratani, K. Nagashima, and H. Funakubo. Domain Structure and Residual-Strain Characterization of Epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ Thin Films. *ISAF Proceedings*, 12:913–916, 2000.
- [72] M. de Keijser, J. F. M. Cillessen, R. B. F. Janssen, A. E. M. De Veirman, and D. M. de Leeuw. Structural and electrical characterization of heteroepitaxial lead zirconate titanate thin films. *J. Appl. Phys.*, 79:393–402, 1995.
- [73] M. de Keijser, D. M. de Leeuw, P. J. van Veldhoven, A. E. M. De Veirman, D. G. Neerincx, and G. J. M. Dormans. The structure of heteroepitaxial lead titanate layers grown by organometallic chemical vapour deposition. *thin solid films*, 266:157–167, 1995.
- [74] Z. Li, C. M. Foster, D. Guo, H. Zhang, G. R. Bai, P. M. Baldo, and L. E. Rehn. Growth of high quality single-domain single-crystal films of PbTiO_3 . *Appl. Phys. Lett.*, 65:1106–1108, 1994.
- [75] M. Aratani, T. Oikawa, T. Ozeki, and H. Funakubo. Epitaxial-grade polycrystalline $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ film deposited at low temperature by pulsed-metalorganic chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 79(7):1000–1002, 2001.
- [76] V. Nagarajan, A. Roytburd, A. Stanishevsky, S. Prasertchoung, T. Zhao, L. Chen, J. Melngailis, O. Auciello, and R. Ramesh. Dynamics of ferroelastic domains in ferroelectric thin films. *nature materials*, 2:43–47, 2003.
- [77] V. Nagarajan, I. G. Jenkins, S. P. Alpay, H. Li, S. Aggarwal, L. Salamanca-Riba, A. L. Roytburd, and R. Ramesh. Thickness dependence of structural and electrical properties in epitaxial lead zirconate titanate films. *Journal of Applied Physics*, 86:595–602, 1999.
- [78] A. L. Roytburd. Equilibrium Structure of Epitaxial Layers. *Physica Status Solidi (a)*, 37:329–339, 1976.
- [79] M. Dawber, P. Chandra, P. B. Littlewood, and J. F. Scott. Depolarization corrections to the coercive field in thin-film ferroelectrics. *J. Phys.: Condens. Matter*, 15:L393–L398, 2003.

Literaturverzeichnis

- [80] H. Z. Jin and J. Zhu. Size effect and fatigue mechanism in ferroelectric thin films. *J. of Appl. Phys.*, 92(8):4594–4598, 2002.
- [81] A. M. Bratkovsky and A. P. Levanyuk. Easy Collective Polarization Switching in Ferroelectrics. *Phys. Rev. Lett.*, 85:4614–4617, 2000.
- [82] H. Kohlstedt, N. A. Pertsev, and R. Waser. Size Effects on Polarization in Epitaxial Ferroelectric Films and the Concept of Ferroelectric Tunnel Junctions Including First Results. *MRS Proceedings Fall 2001*, C6.5, 2001.
- [83] Werner Herres and Joern Gronholz. Understanding FT-IR Data Processing, 1985.
- [84] M. Grüninger. Infrarot-Transmissions- und Reflexionsvermögen der antiferromagnetischen Phase des Hochtemperatursupraleitersystems $RBa_2Cu_3O_{6+x}$. Master’s thesis, Universität (TH) Karlsruhe, 1994.

A. FT-IR Spektroskopie

Die FT-IR Spektroskopie besitzt eine hohe Empfindlichkeit und Genauigkeit im Energiebereich der Gitterschwingungen (Phononen). Gegenüber einem Gitterspektrometer hat ein FT-Spektrometer den Vorteil, dass die Messung wesentlich weniger Zeit beansprucht, weil alle Frequenzen „gleichzeitig“ gemessen werden können. Dadurch verbessert sich bei gleicher Messdauer das Signal-Rausch-Verhältnis. Dies nennt man den Fellget- oder Multiplex-Vorteil [83]. Bei der dispersiven Zerlegung des Lichts ist es schwierig, gleichzeitig eine hohe Intensität und eine hohe spektrale Auflösung zu erreichen, da die Auflösung von der Blendengröße abhängt [84]. Die in FT-IR Spektrometern verwendeten runden Blenden¹ bieten eine größere Fläche als die linearen Schlitze in den Gitterspektrometern, die den größten Teil des Lichtes ausblenden. Dadurch hat man in einem FT-IR Spektrometer einen höheren Lichtdurchsatz. Dieser Vorteil wird auch Jacquinot-Vorteil genannt [83].

A.1. Das Interferometer

Das Herzstück eines FT-Spektrometers ist das Interferometer. Es besteht aus einem Strahlteiler aus (im Idealfall) halbdurchlässigem, halbreflektierendem Material, der in einem Winkel von 45 Grad zum Strahl steht, und zwei hochpräzisen Oberflächenspiegeln. Im Interferometer wird der parallele Strahl vom Strahlteiler in zwei Teile aufgespalten. Ein Teil wird dabei durchgelassen, der andere unter einem Winkel von 45 Grad reflektiert. Der reflektierte Teil trifft senkrecht auf einen planparallelen, fest montierten Spiegel, wird dort erneut reflektiert und passiert den Strahlteiler ein zweites Mal.² Der ursprünglich transmittierte Teil des Strahls trifft ebenfalls senkrecht auf einen planparallelen Spiegel, welcher aber in Strahlrichtung schwingend gelagert ist. Von diesem Spiegel wird er zurückgeworfen und kann dann vom Strahlteiler unter einem Winkel von 45 Grad re-

¹Die Auflösung der FT-IR Spektroskopie hängt im wesentlichen nicht von der Form des Lichtstrahls ab, sie wird lediglich von der Größe der gewählten Apertur begrenzt. Man konzentriert möglichst viel Licht auf das Messobjekt, dieser Fokus nimmt bei einer punktförmigen Lichtquelle zwangsläufig die Form eines Kreises an. Bei der Zerlegung des Lichts durch Dispersion oder Gitter ergibt sich eine hohe Auflösung immer nur innerhalb eines schmalen rechteckigen Teilstrahls.

²Ein Teil davon wird reflektiert, läuft zurück zur Lampe und geht damit für die Messung verloren

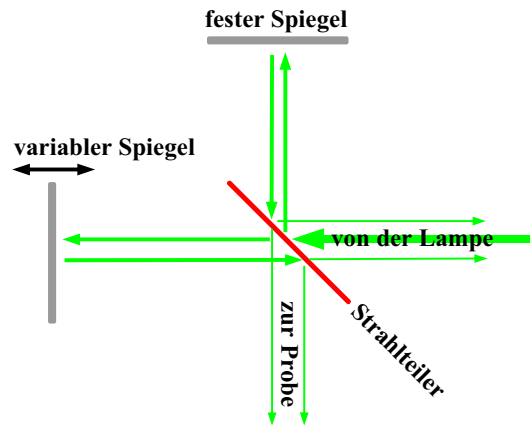


Abbildung A.1.: Prinzipieller Aufbau eines Interferometers aus einem Strahlteiler, einem festen und einem variablen Spiegel.

flektiert werden.³ Ist das Wellenpaket des Photons länger als der Gangunterschied der Teilstrahlen, interferiert es nun mit sich selbst. Ob dies konstruktiv oder destruktiv ist, hängt vom Gangunterschied der Teilstrahlen ab, also von der Position des schwingenden Spiegels. Jeder Teilstrahl ist zweimal reflektiert worden (von Spiegel und Strahlteiler, und hat dabei jeweils einen Phasensprung um π erfahren) und hat einmal den Strahlteiler durchquert. Das Fourierspektrometer „lebt“ davon, dass die Intensität des durchgelassenen Strahls von der Position des variablen Spiegels abhängt. Trägt man bei schwingendem variablem Spiegel die Intensität des durchgelassenen Lichts gegen die Position des variablen Spiegels auf, erhält man das *Interferogramm*.

A.2. Funktionsweise der FT-IR Spektroskopie

Betreibt man Spektroskopie mit Licht einer einzigen Frequenz (Delta-Funktion im Spektrum), was dem Licht eines Lasers nahekommt, erhält man als Interferogramm eine Sinusfunktion, siehe Abbildung A.2. Dieser Sachverhalt wird auch im Spektrometer genutzt, indem man das Licht eines He-Ne-Lasers ebenfalls durch das Interferometer schickt. Ein Sensor registriert das Interferenzsignal des Lasers, und die nachgeschaltete Elektronik kann dadurch die Position des schwingenden Spiegels feststellen. Fügt man Licht einer zweiten Frequenz hinzu, erhält man im Interferogramm die Überlagerung zweier Sinuswel-

³Auch hier durchquert ein Teil den Strahlteiler, läuft zurück zur Lampe und geht ebenfalls für die Messung verloren

A.2. Funktionsweise der FT-IR Spektroskopie

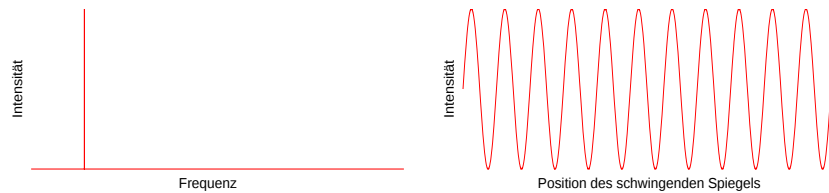


Abbildung A.2.: Spektrum und Interferogramm einer Frequenz

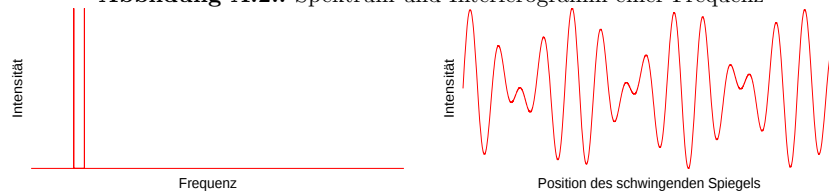


Abbildung A.3.: Spektrum und Interferogramm zweier Frequenzen

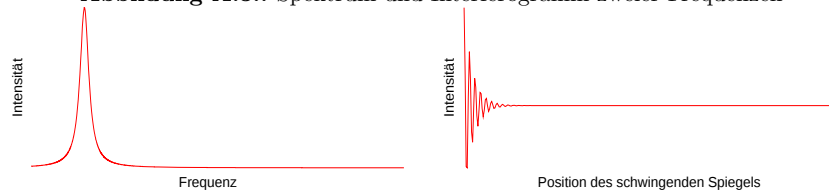


Abbildung A.4.: Lorentzförmiges Spektrum und Interferogramm. Das Interferogramm ist symmetrisch, man sieht nur die rechte Hälfte.

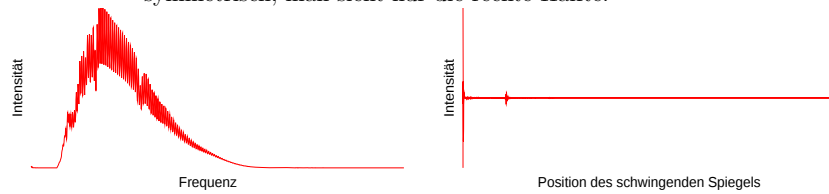


Abbildung A.5.: Gemessenes Spektrum und rechte Hälfte des symmetrischen Interferogramms. Man kann gut die Fabry-Perot-Interferenzen als kleinen Peak im Interferogramm erkennen.

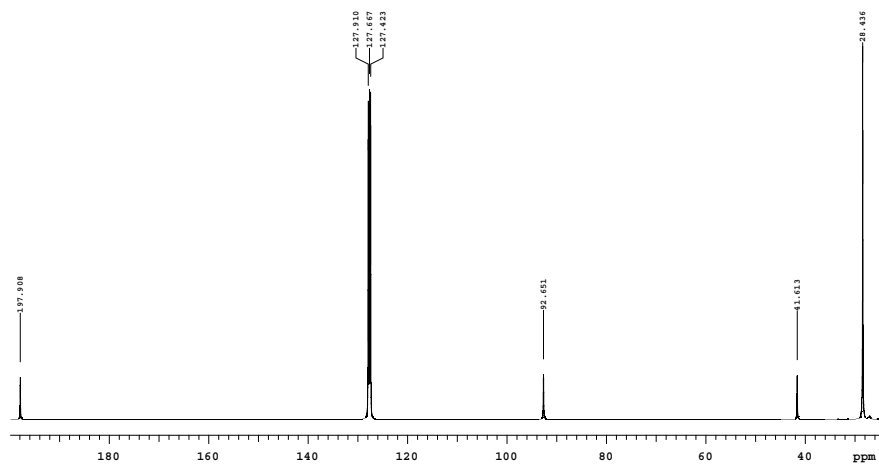
A. FT-IR Spektroskopie

len verschiedener Frequenz, was zu einer Schwebung führt, siehe Abbildung A.3. Enthält das Spektrum viele Frequenzen, erhält man nur noch eine Stelle maximalen Ausschlags mit starkem Abfall zu kleinen Oszillationen, siehe Abbildungen A.4 und A.5. Diese Stelle maximalen Ausschlags nennt man die *Weisslichtposition* des Interferometers. Es ist die Position des schwingenden Spiegels, an der er den gleichen Abstand zum Strahlteiler hat wie der feste Spiegel. Dort ist der Gangunterschied der Teilstrahlen Null, es findet keine destruktive Interferenz statt, sämtliche Wellenlängen interferieren konstruktiv. Ergänzend ist hinzuzufügen, dass eine höhere Auflösung durch einen größeren Spiegelweg realisiert wird, da einem minimalen Frequenzunterschied im Spektrum eine große Schwebung im Interferogramm entspricht. Um diese aufzulösen, muss der Spiegel weiter fahren. Schmale Spektren rufen ein breites Interferogramm hervor (und umgekehrt). Anders formuliert: Die Breite des Spektrums ist reziprok zur Breite des Interferogramms.

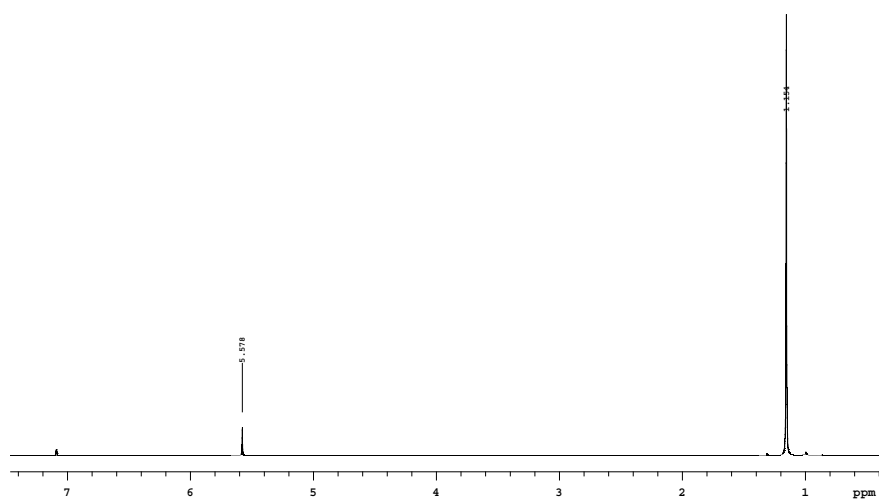
B. NMR Spektren

Die Abbildungen B.1(a) und B.1(b) zeigen die ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren des Prekursors $\text{Pb}(\text{DPM})_2$.

B. NMR Spektren



(a)



(b)

Abbildung B.1.: (a) ¹³C-NMR-Spektrum des Prekursors Pb(DPM)₂.
(b) ¹H-NMR-Spektrum des Prekursors Pb(DPM)₂. (Daten aus [24])

C. ICP-OES Daten

Tabelle C.1 listet die Ergebnisse der Prekursorcharakterisierung per optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) an den Prekursoren in Pulverform (in wässriger saurer Lösung) auf.

Substanz	Al	Ba	Ca	Hf	K	Mg	Mn	Na	Sr	Ti	Zn	Zr
Ba(DPM) ₂	20		51	< 50	40	< 5	5	60	9	2	2	5
Pb(DPM) ₂	< 20	6	19	< 50	< 10	< 5	< 3	30	< 1	2	4	< 5
Pb(TMÖD) ₂	< 20	6	11	< 50	< 10	< 5	< 3	43	< 1	< 10	5	< 5
Ti(O ⁱ Pr) ₂ (DPM) ₂	< 20	8	32	< 50	28	< 5	< 3	50	< 1		< 2	< 5
Zr(DPM) ₄	< 20	7	17	2250	< 10	< 5	< 3	70	< 1	20	7	
Zr(İBPM) ₄	< 20	5	45	2400	13	8	< 3	95	< 1	< 10	8	

Tabelle C.1.: ICP-OES Daten in Gewichts-ppm. Fehlende Angaben zeigen die Analyse des Prekursorelements (Zentralatom des Metallkomplexes) selbst an. Daten aus [26].

C. ICP-OES Daten

D. Prozessparameter

In Tabelle D.1 sind die Prozessparameter aller namentlich erwähnten polykristallinen und epitaktischen Dünnschichten aufgeführt. Die Prozessparameter sind jedoch nicht absolut. Besonders die Menge des abgeschiedenen Bleis hängt auch von der eingespeisten Menge der vorhergehenden Schichten ab.

D. Prozessparameter

Probenname	T _{Suszeptor} [°C]	T _{Verdampfer} [°C]	Pb Ventilöffnung [ms]	Pb Versatz [ms]	Pb Pulse	Ba Ventilöffnung [ms]	Ba Versatz [ms]	Ba Pulse	Zr Ventilöffnung [ms]	Zr Versatz [ms]	Zr Pulse	Ti Ventilöffnung [ms]	Ti Versatz [ms]	Ti Pulse	f _{Gesamt} [Hz]	Gase [sccm]
PZT(30/70)	615	220	1,9	500	400	-	-	-	1,2	1000	200	2,4	0	400	2	0-200-200-150-2
PZT(41/59)	615	220	1,8	500	400	-	-	-	1,4	1000	200	1,9	0	400	2	0-200-200-150-2
PZT(60/40)	630	220	2,3	500	240	-	-	-	1,0	1000	120	2	0	240	2	0-300-200-150-2
PBZT(90/10)(26/74)	615	220	1,3	500	400	1,2	2500	100	1,2	1000	200	2,4	0	400	2	0-200-200-150-2
PBZT(95/5)(33/67)	615	220	1,6	500	400	1	2250	66	1,2	1000	200	2,4	0	400	2	0-200-200-150-2
PBZT(82/18)(35/65)	630	220	1,55	500	240	1	2500	120	1,2	1000	120	2,4	0	240	2	0-200-200-150-2
PZT(27/73)	680	220	3,1	500	206	-	-	-	1,0	2500	103	5	0	206	2	0-300-300-200-2
PZT(29/71)	680	220	3,2	500	240	-	-	-	1,0	2500	103	5	0	206	2	0-300-300-200-2
PZT(31/69)	680	220	3,0	500	270	-	-	-	1,0	2500	135	4	0	270	2	0-300-300-200-2
PBZT(82/18)(24/76)	680	220	2,75	500	270	3,3	2500	135	1,0	1000	135	2,9	0	270	2	0-300-300-200-2
PBZT(78/22)(26/74)	680	220	2,85	500	270	3,3	2500	135	1,2	2500	135	2,77	0	270	2	0-300-300-200-2
PBZT(82/18)(26/74)	680	220	2,85	500	270	3,3	2500	135	1,0	1000	135	2,9	0	270	2	0-300-300-200-2
PBZT(89/11)(29/71)	680	220	2,5	500	270	2,2	2500	135	1,0	1000	135	2,9	0	270	2	0-300-300-200-2

Tabelle D.1.: Prozessparameter aller namentlich erwähnten polykristallinen und epitaktischen Dünnschichten. Die Reihenfolge der aufgeführten Gase ist: N₂O-O₂-Trägergas-Linierdeckenkühlung-Tellurrotation.

1. **SAM - Untersuchung von Aushandlungen in Gruppen mittels Agentensimulation**
von N. Lepperhoff (2002), VI, 278 Seiten
ISBN: 978-3-89336-298-1
2. **Praxisbezogene IDL-Programmierung**
von M. Busch, R. Bauer, H. Heer, M. Wagener (2002), XVI, 216 Seiten, 12 farb. Abb.
ISBN: 978-3-89336-308-7
3. **Segmentierung von Volumendatensätzen mittels dreidimensionaler hierarchischer Inselstrukturen**
von J.-F. Vogelbruch (2002), V, 191 Seiten, zahlr. farb. Abb.
ISBN: 978-3-89336-309-4
4. **ComputerMathematik mit Maple**
von J. Grotendorst (2003), VI, 274 Seiten mit beiliegender CD-ROM, zahlr. farb. Abb.
ISBN: 978-3-89336-325-4
5. **ComputerMathematik mit Maple – Zweite überarbeitete und erweiterte Auflage**
von J. Grotendorst (2004), VI, 294 Seiten mit beiliegender CD-ROM, zahlr. farb. Abb.
ISBN: 978-3-89336-354-4
6. **The Internet in Germany: Atlas of Providers and Regions**
by N. Lepperhoff, W. Fischer (2004), VIII, 103 pages, many coloured fig.
ISBN: 978-3-89336-358-2
7. **Störstellen in Galliumnitrid-basierenden Transistoren**
von M.J. Wolter (2004), V, 132 Seiten, 19 farb. Abb.
ISBN: 978-3-89336-361-2
8. **Programming in C++: Audio-Visual Lecture of the course "Object-oriented programming in C++"**
von B. Mohr, M. Boltes, R. Koschmieder (2004), DVD (18 hours, 22 minutes recorded in 15 sessions)
ISBN: 978-3-89336-369-8
9. **Fabrication and characterization of planar Gunn diodes for Monolithic Microwave Integrated Circuits**
by S. Montanari (2005), c. 150 pages, 26 col. fig.
ISBN: 978-3-89336-396-4
10. **IDL Referenz der ICG-Daten-Struktur**
von R. Bauer (2006), XIV, 130 Seiten
ISBN: 978-3-89336-426-8

11. **Piezoresponse Force Microscopy and Surface Effects of Perovskite Ferroelectric Nanostructures**
by F. Peter (2006), 106 pages
ISBN: 978-3-89336-444-2
12. **Molecular Electronic Building Blocks Based on Self-Assembled Monolayers**
by B. Lüssem (2006), 138 pages
ISBN: 978-3-89336-454-1
13. **Josephson Tunnel Junctions with Ferromagnetic Interlayer**
by M. Weides (2007), IX, 144 pages
ISBN: 978-3-89336-472-5
14. **www.InfrastrukturInternet-Cyberterror.Netzwerk**
Analyse und Simulation strategischer Angriffe auf die kritische Infrastruktur Internet
von W. Fischer (2007), 213 Seiten
ISBN: 978-3-89336-474-9
15. **Integration von Nanostrukturen durch alternative Methoden - Mizellen-Deposition, Template-Wachstum und Nanogaps**
von S. Kronholz (2007), IX, 164 Seiten
ISBN: 978-3-89336-478-7
16. **Self-assembly and Local Functionality at Au/Electrolyte Interfaces: An in situ Scanning Tunneling Microscopy Approach**
by Z. Li (2007), VIII, 135 pages
ISBN: 978-3-89336-482-4
17. **Metallorganische Chemische Gasphasenabscheidung (MOCVD) ferroelektrischer Dünnschichten: Herstellung und Charakterisierung**
von J. Puchalla (2007), 164 Seiten
ISBN: 978-3-89336-492-3

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Band/Volume 17
ISBN 978-3-89336-492-3

Informationstechnik
Information Technology