

---

**Kathodenzerstäubte  
(Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>-Dünnschichten für  
steuerbare Mikrowellenkomponenten  
Material-, Bauteil- und  
Grenzflächeneigenschaften**

---

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades des  
des Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

**Dissertation**

von

**Dipl.-Ing. Robert Georg Schafranek**  
aus Peiskretscham

Referent: Prof. Dr. A. Klein  
Korreferent: Prof. Dr. L. Alff

Tag der Einreichung: 09. März 2009  
Tag der mündlichen Prüfung: 15. Mai 2009

Darmstadt 2009

D17



# Inhaltsverzeichnis

<b>I. Einleitung und Grundlagen</b>	<b>1</b>
1. Einleitung	3
2. Physikalische Grundlagen	7
2.1. Ferroelektrika . . . . .	7
2.2. Polarisierung und dielektrische Eigenschaften . . . . .	9
2.3. Perowskite . . . . .	14
2.3.1. Strontiumtitanat . . . . .	15
2.3.2. Bariumtitanat . . . . .	18
2.3.3. Bariumstrontiumtitanat . . . . .	18
2.3.4. Steuerbarkeit der relativen Permittivität von Perowskiten . .	20
2.3.5. Verluste in steuerbaren Mikrowellenkomponenten basierend auf paraelektrischen Dünnschichten . . . . .	24
2.4. Barrierenbildung am Metall/Halbleiterkontakt . . . . .	26
3. Experimentelle Grundlagen	31
3.1. Magnetron-Kathodenzerstäubung . . . . .	31
3.2. Steuerbare Dünnschichtvariablen für abstimmbare Mikrowellenbau- teile . . . . .	33
3.3. Grundlagen der verwendeten Methoden . . . . .	36
3.3.1. Photoelektronenspektroskopie . . . . .	36
3.3.2. Weitere Messmethoden . . . . .	43
4. Experimentelle Durchführung	49
4.1. Integration von Probenpräparation und Analyse . . . . .	49
4.2. Sputterdepositionskammer . . . . .	51
4.3. Probenpräparation . . . . .	53
4.4. Weitere Messaufbauten . . . . .	56
<b>II. Ergebnisse und Auswertung</b>	<b>59</b>
5. Eigenschaften der (Ba,Sr)TiO <sub>3</sub> -Schichten	61
5.1. Depositionsraten . . . . .	61
5.2. Morphologie . . . . .	63

5.3.	Zusammensetzung . . . . .	65
5.3.1.	Vergleich XPS - RBS . . . . .	66
5.3.2.	Abhängigkeit von den Depositionsparametern . . . . .	69
5.4.	Struktur . . . . .	72
5.4.1.	Abhängigkeit von der Substrattemperatur . . . . .	72
5.4.2.	Abhängigkeit vom Substrat-Target-Abstand . . . . .	74
5.5.	Dielektrische Eigenschaften . . . . .	77
5.5.1.	Voruntersuchungen . . . . .	77
5.5.2.	Dielektrische Charakterisierung bei 1 MHz . . . . .	78
5.5.3.	Dielektrische Charakterisierung im Mikrowellenbereich . . . . .	84
5.5.4.	Temperaturabhängige Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften . . . . .	86
5.5.5.	Diskussion der dielektrischen Eigenschaften . . . . .	88
5.6.	Elektrische Eigenschaften . . . . .	94
5.6.1.	Leckströme . . . . .	94
5.6.2.	Elektronische Oberflächeneigenschaften . . . . .	95
5.6.3.	Diskussion der elektrischen Eigenschaften . . . . .	101
5.7.	Zusammenfassung der BST-Schichteigenschaften . . . . .	103
<b>6.</b>	<b>Barium-Oberflächenkomponente</b>	<b>107</b>
6.1.	Einführung . . . . .	107
6.2.	Mögliche Ursachen der Oberflächenkomponente . . . . .	109
6.3.	Weitere Beobachtungen . . . . .	119
6.4.	Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	121
<b>7.</b>	<b>Untersuchung der Grenzflächeneigenschaften</b>	<b>125</b>
7.1.	Stand der Technik . . . . .	126
7.2.	Substrate . . . . .	129
7.2.1.	Niobdotierte Strontiumtitanat-Einkristalle . . . . .	129
7.2.2.	Platin-Dünnschichten . . . . .	132
7.3.	Grenzflächen zwischen (Ba,Sr)TiO <sub>3</sub> und Cu bzw. Au . . . . .	133
7.3.1.	Cu auf SrTiO <sub>3</sub> (001) . . . . .	133
7.3.2.	Cu auf BST . . . . .	134
7.3.3.	Au auf SrTiO <sub>3</sub> (001) . . . . .	135
7.3.4.	Au auf BST . . . . .	137
7.3.5.	Grenzflächenreaktion und Barrierenhöhen . . . . .	138
7.4.	Grenzflächen zwischen (Ba,Sr)TiO <sub>3</sub> und Pt . . . . .	142
7.4.1.	Pt auf SrTiO <sub>3</sub> (001) . . . . .	143
7.4.2.	Pt auf BST . . . . .	144
7.4.3.	BST auf Pt . . . . .	145
7.4.4.	Pt auf SrTiO <sub>3</sub> (001) Auslagerungsexperimente . . . . .	146
7.4.5.	Pt auf BST Auslagerungsexperiment . . . . .	150
7.4.6.	Variation der Barrierenhöhe mit den Präparationsbedingungen	152
7.4.7.	Ursache der Defektzustände . . . . .	156

7.5. Grenzfläche zwischen BST und RuO <sub>2</sub> . . . . .	158
7.5.1. Oberflächeneigenschaften der RuO <sub>x</sub> -Dünnschichten . . . . .	159
7.5.2. Kontaktbildung zwischen BST und RuO <sub>2</sub> . . . . .	160
7.5.3. Diskussion der Barrierenhöhe . . . . .	162
7.6. Zusammenfassung der Grenzflächenuntersuchungen . . . . .	164
<b>8. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen</b>	<b>169</b>
Lebenslauf . . . . .	205
<b>Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge</b>	<b>207</b>



## Teil I.

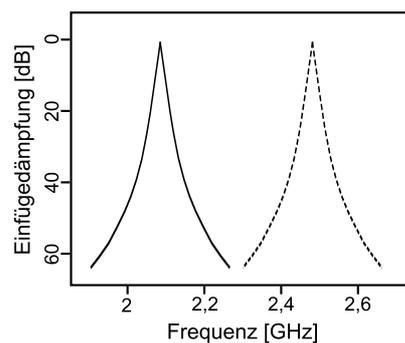
# Einleitung und Grundlagen



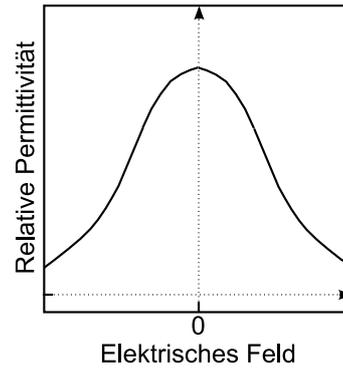
# 1. Einleitung

In modernen Kommunikationssystemen werden anpassbare Mikrowellenbauteile benötigt. Die steuerbaren Bauelemente dienen der Anpassung des Systems an unterschiedliche Umgebungen. Ein Beispiel hierfür ist die Frequenzabstimmung von Baugruppen für den Betrieb in unterschiedlichen Frequenzbändern. Diese Abstimmung kann durch steuerbare Filter erfolgen, deren Frequenzgang durch die Variation der Kapazität eines integrierten Kondensators verändert wird [1–3] (siehe Abbildung 1.1). Ein solcher abstimmbarer Kondensator wird im Allgemeinen als Varaktor bezeichnet. Darüber hinaus werden Varaktoren in modernen Kommunikationssystemen auch für die Abstimmung von Anpassnetzwerken [4–6] und Phasenschiebern für Antennenarrays [7–10] eingesetzt. Für Anwendungen im unteren GHz-Bereich lassen sich steuerbare Kondensatoren auf unterschiedliche Art und Weise realisieren – durch die Verwendung von Halbleitervaraktoren auf der Basis von Metall-Oxid-Halbleiter (MOS)-Dioden, den Einsatz von Mikro-Elektro-Mechanischen Systemen (MEMS) sowie von steuerbaren ferroelektrischen Schichten.

Die Verwendung von Bariumstrontiumtitanat (BST)-Schichten mit abstimmbaren dielektrischen Eigenschaften erlaubt den Einsatz von Varaktoren, welche quasi leis-



**Abbildung 1.1.:** Schematische Frequenzverläufe eines abstimmbaren Bandpassfilters auf der Basis eines steuerbaren Kondensators. Die durchgezogene Linie stellt den Frequenzverlauf des Filters vor, die gestrichelte Linie den Verlauf nach Absenken der Kapazität des Varaktors durch ein anliegendes Steuerfeld dar.



**Abbildung 1.2.:** Schematische Darstellung der Abhängigkeit der relativen Permittivität vom elektrischen Feld eines nichtlinearen Dielektrikums wie z.B. BST.

tungslos mittels Anlegen eines elektrischen Feldes im Bereich von Nanosekunden zu steuern sind [11, 12]. Grundlage hierfür ist die Abhängigkeit der relativen Permittivität des BST vom elektrischen Feld, welche in Abbildung 1.2 skizziert ist. Die relative Permittivität von BST lässt sich mit Anlegen eines Steuerfeldes bis auf  $\frac{1}{10}$  des ungesteuerten Wertes absenken [13]. BST-Schichten bieten daher das Potenzial, in unterschiedlichen modernen Kommunikationssystemen die notwendige Funktionalität bereitzustellen. Für den kommerziellen Einsatz in der Mikrowellentechnik zeigen Varaktoren, basierend auf steuerbaren dielektrischen Schichten, jedoch noch zu hohe Verluste.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen innerhalb des Graduiertenkollegs *Steuerbare integrierbare Komponenten der Mikrowellentechnik und Optik* die Bauteileigenschaften von steuerbaren, ferroelektrischen Varaktoren, insbesondere im Hinblick auf die Reduzierung der Verluste, optimiert werden. Hierfür ist eine enge Zusammenarbeit des mit der Bauteilentwicklung betrauten Fachgebiets Mikrowellentechnik mit dem für die Materialentwicklung verantwortlichen Fachbereich Materialwissenschaft ausgezeichnet geeignet. Diese Kooperation erlaubt unter anderem die sehr aufwendige Untersuchung und Optimierung von Bauteilen, bei den für die Anwendung relevanten Frequenzen im unteren GHz-Bereich.

Zusätzlich zu den Materialeigenschaften der BST-Schicht beeinflussen die Kontakteigenschaften zwischen BST und dem Elektrodenmaterial die Bauteileigenschaften der BST-Varaktoren. Demzufolge bildet die Untersuchung der Grenzflächeneigenschaften zwischen BST und verschiedenen Elektrodenmaterialien den zentralen Schwerpunkt dieser Arbeit. Die Photoelektronenspektroskopie eignet sich beson-

ders gut für die Untersuchung der Kontakteigenschaften. Neben der Charakterisierung der Grenzflächenchemie können Bandverbiegung und Barrierenhöhen *in-situ* während der Grenzflächexperimente ermittelt werden.

Die Photoelektronenspektroskopie wurde in dieser Arbeit erstmalig für die systematische Untersuchung der Grenzflächen von Perowskiten eingesetzt. Die Abhängigkeit der Bauteileigenschaften von den Kontakteigenschaften macht die Untersuchung der Grenzflächeneigenschaften notwendig. So hängen insbesondere die dielektrischen Verluste von ferroelektrischen Bauteilen sehr stark von der Präparation der Elektroden ab [14]. Auch die Leckströme am Metall/Ferroelektrik-Kontakt werden wesentlich beeinflusst [15, 16]. Zudem unterliegt die Ermüdung von ferroelektrischen Dünnschichtspeichern stark den Eigenschaften am Metall/Ferroelektrik-Kontakt [17, 18]. Weiterhin fehlt bisher ein grundlegendes Verständnis der Grenzflächen ferroelektrischer Materialien. Dünne BST-Schichten eignen sich als Modellsystem für die Untersuchung der Grenzflächeneigenschaften ferroelektrischer Materialien mittels Photoelektronenspektroskopie.



## 2. Physikalische Grundlagen

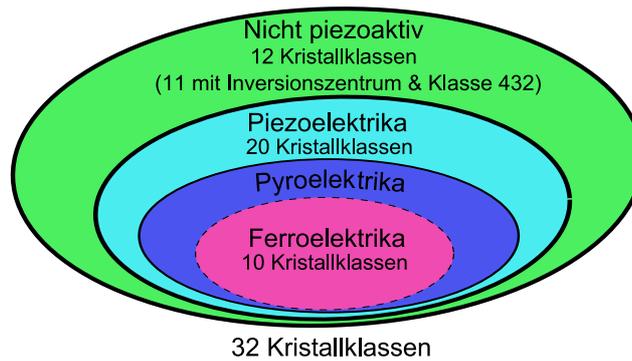
### 2.1. Ferroelektrika

Zeigen Festkörper kristalline Ordnung, so lassen sie sich in 32 verschiedene Kristallklassen einteilen. Von diesen weisen 20 Kristallklassen einen piezoelektrischen Effekt auf [19], das bedeutet sie zeigen bei mechanischer Belastung eine Spannung zwischen geladenen Oberflächen. Dies ist durch das Vorhandensein von einer oder mehreren polaren Achsen zu erklären. Eine polare Achse ist gegeben, wenn sich eine heterovalente Kristallstruktur durch eine Rotation um  $180^\circ$  senkrecht zur polaren Achse nicht zur Deckung bringen lässt. Wird auf diese Systeme eine mechanische Belastung aufgebracht, so werden die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen gegeneinander verschoben, was zu einem Auftreten von Oberflächenladungen führt.

Die 11 zentrosymmetrischen Kristallklassen sowie die Kristallklasse 432 weisen keine polare Achse auf, zeigen demnach keine Verschiebung der Ladungsschwerpunkte gegeneinander und sind somit auch nicht piezoelektrisch.

Unter den 20 piezoelektrischen Kristallklassen besitzen 10 nur eine singuläre polare Achse und zeigen als weitere Besonderheit eine spontane, temperaturabhängige Polarisation. Diese Systeme werden als Pyroelektrika bezeichnet. Ferroelektrika sind nun Pyroelektrika, deren Polarisation durch Anlegen eines elektrostatischen Feldes umgepolt werden kann. Pyroelektrika und Ferroelektrika sind von der Struktur her gleichwertig. In Abbildung 2.1 ist die Aufteilung der Kristallklassen in einem Schaubild dargestellt. Ein Beispiel für Piezoelektrika, welche keine Pyro- und somit auch keine Ferroelektrizität zeigen, ist Quarz.  $\text{BaTiO}_3$  und  $\text{PbTiO}_3$  wiederum sind typische Beispiele für ferroelektrische Materialien.

Über die Ferroelektrizität wurde 1921 anhand von Beobachtungen an Seignettesalzkristallen erstmalig berichtet [20]. Wie auch für den Ferromagnetismus beobachtet



**Abbildung 2.1.:** Einteilung der 32 Kristallklassen in nicht piezoaktive, piezoelektrische, pyroelektrische und ferroelektrische Materialien.

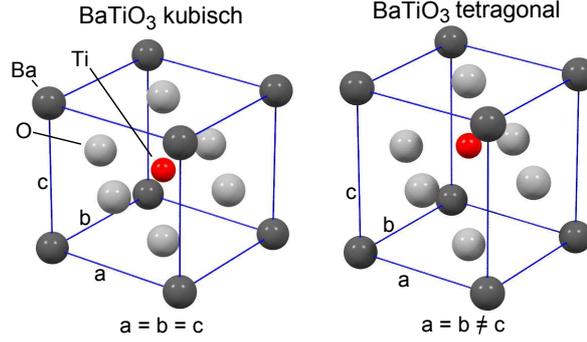
verschwindet die Ferroelektrizität bei hohen Temperaturen und das Material wird paraelektrisch <sup>1</sup>.

Es werden grundsätzlich zwei unterschiedliche Klassen von Ferroelektrika unterschieden [21]:

- Ordnung-Unordnung-Klasse
- Verschiebungsklasse

Für die erste Klasse von Materialien wie  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  sind zwei unterschiedliche Zustände der Wasserstoffbrückenbindung,  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  und  $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ , ursächlich für den Effekt der Ferroelektrizität. Diese verbinden im Falle von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  die  $\text{PO}_4$ -Oktaeder und sind oberhalb der Curietemperatur  $T_C$  statistisch verteilt und das System somit paraelektrisch. Mit Erniedrigen der Temperatur findet ein Phasenübergang zu einer ferroelektrischen Tieftemperaturphase mit einer Ordnung der Wasserstoffbrückenbindungen statt [22]. Die Verschiebungsklasse mit Materialien wie  $\text{BaTiO}_3$  und  $\text{PbTiO}_3$  ist charakterisiert durch einen Phasenübergang zwischen einer paraelektrischen, zentrosymmetrischen Kristallstruktur bei hohen Temperaturen und (mindestens) einer nicht zentrosymmetrischen, ferroelektrischen Phase bei tieferen Temperaturen. In Abbildung 2.2 sind die Kristallstrukturen von  $\text{BaTiO}_3$  ober- und unterhalb der Curietemperatur dargestellt.

<sup>1</sup>Paraelektrische Materialien sind Ferroelektrika oberhalb der Curietemperatur. Im Gegensatz zu Dielektrika wie  $\text{MgO}$  zeichnen sie sich zumeist durch eine große relative Permittivität und einen starken nichtlinearen Effekt bei anliegendem elektrischen Feld aus.



**Abbildung 2.2.:** Darstellung der zentrosymmetrischen, paraelektrischen Phase ( $T > T_C$ ) (links) und der tetragonalen, ferroelektrischen Phase ohne Inversionszentrum ( $T < T_C$ ) von BaTiO<sub>3</sub> (rechts).

## 2.2. Polarisation und dielektrische Eigenschaften

Für homogene und isotrope Dielektrika ergibt sich der Zusammenhang zwischen der dielektrischen Polarisation  $\vec{P}$  und dem anliegenden elektrischen Feld  $\vec{E}$  aus

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (2.1)$$

mit der elektrischen Suszeptibilität  $\chi_e$  und der Permittivität des Vakuums  $\varepsilon_0$  ( $8,854 \cdot 10^{-12}$  F/m). Die elektrische Suszeptibilität ist eine dimensionslose Größe, welche die Polarisierbarkeit eines Materials in einem angelegten elektrischen Feld beschreibt. Die dielektrische Verschiebung eines Materials ist gegenüber der Verschiebungsdichte des Vakuums  $\vec{D}_{\text{Vak}} = \varepsilon_0 \vec{E}$  erhöht. Für lineare und isotrope Dielektrika ergibt sich somit:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \varepsilon_0 \chi_e \vec{E} = (1 + \chi_e) \varepsilon_0 \vec{E} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \vec{E} \quad (2.2)$$

Der Betrag der Verschiebungsdichte  $\vec{D}$  stimmt mit der an der Oberfläche eines dielektrischen Materials gefundenen Oberflächenladungsdichte  $\sigma_L = \frac{Q_L}{A}$  bei Anlegen eines elektrischen Feldes überein, wobei  $Q_L$  der Oberflächenladung und  $A$  der dazugehörigen Fläche entspricht. Die Größe  $1 + \chi_P$  wird als relative Permittivität  $\varepsilon_r$  bezeichnet und beschreibt auch das Verhältnis zwischen der Kapazität eines mit einem Dielektrikum gefüllten Kondensators und dem Kondensator im Vakuum [23]:

$$\varepsilon_r = \frac{C}{C_{\text{Vac}}} \quad (2.3)$$

Die Kapazität eines Plattenkondensators ist gegeben durch

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d} \quad (2.4)$$

mit dem Abstand  $d$  zwischen beiden Platten. Die relative Permittivität des untersuchten Materials lässt sich mit Hilfe von Gleichung 2.4 aus der gemessenen Kapazität und den geometrischen Verhältnissen bestimmen.

Für nichtlineare Dielektrika ist die relative Permittivität nicht mehr konstant, sondern abhängig vom angelegten elektrischen Feld. Die relative Permittivität ergibt sich aus der Ableitung der Polarisierung nach dem elektrischen Feld für  $\vec{P} \parallel \vec{E}$  [7]:

$$\varepsilon_r = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\delta P}{\delta E} \quad (2.5)$$

Mit dem nichtlinearen Zusammenhang zwischen angelegtem Feld und Polarisierung kann die Steuerbarkeit der Kapazität beschrieben werden, welche in Abschnitt 2.3.4 näher beleuchtet wird. In Abbildung 2.3 sind die Abhängigkeit der Polarisierung und der relativen Permittivität für ideale Dielektrika und Ferroelektrika in der paraelektrischen und ferroelektrischen Phase skizziert.

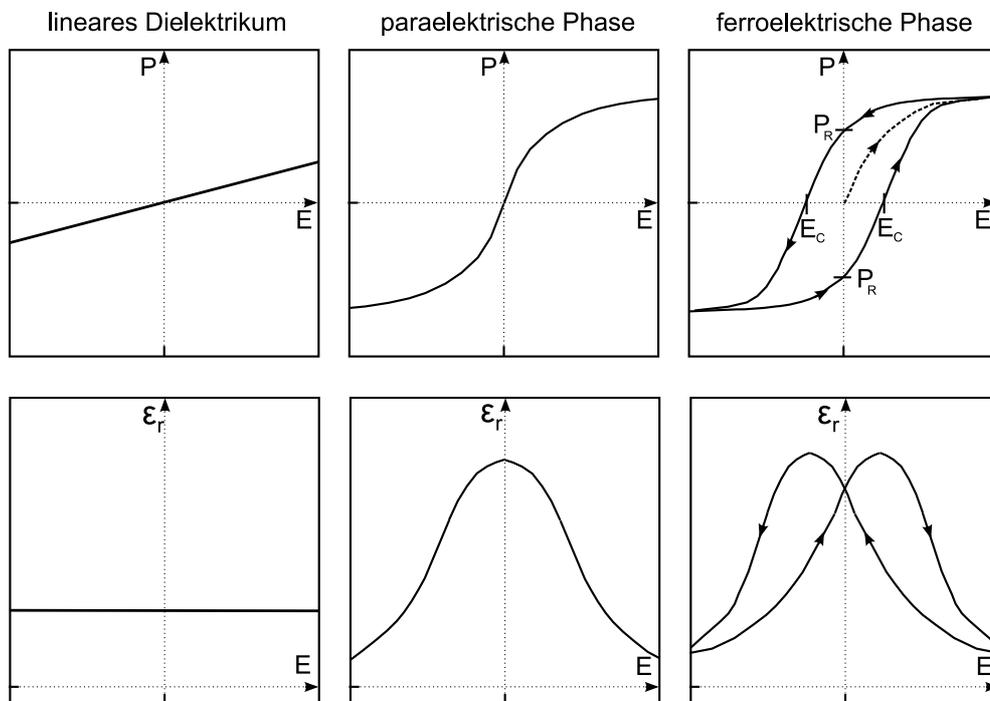
Befindet sich ein Festkörper in einem elektrischen Wechselfeld, so ist durch bewegliche und gebundene Ladungen sowie Dipole eine frequenzabhängige Phasenverschiebung zwischen angelegtem Feld und der Verschiebungsdichte gegeben. Dem wird durch die Einführung der komplexen relativen Permittivität  $\underline{\varepsilon}_r$  Rechnung getragen:

$$\underline{\varepsilon}_r = \varepsilon'_r + i\varepsilon''_r \quad (2.6)$$

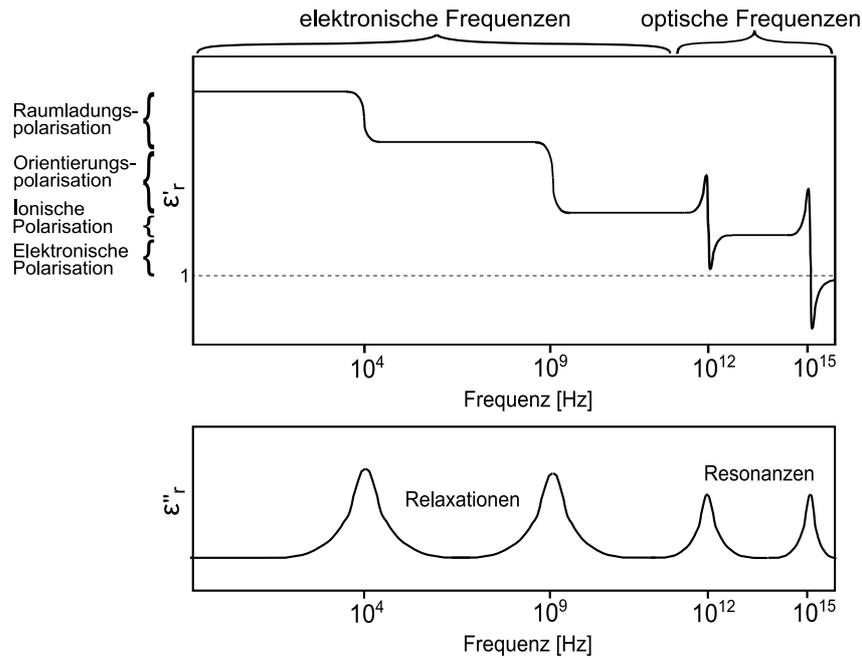
Der Realteil  $\varepsilon'_r$  entspricht dabei  $\varepsilon_r$  und der Imaginärteil  $\varepsilon''_r$  spiegelt die dielektrischen Verluste wieder. Realteil und Imaginärteil der relativen Permittivität sind für optische Frequenzen mit den mittels optischen Messungen zu ermittelnden Größen Brechungsindex  $n$  und Extinktionskoeffizient  $K_o$  wie folgt verknüpft:

$$\varepsilon'_r = n^2 - K_o^2 \quad ; \quad \varepsilon''_r = 2nK_o \quad (2.7)$$

In Abbildung 2.4 ist der Verlauf des Realteils und des Imaginärteils der relativen Permittivität mit der Frequenz schematisch dargestellt. Es sind folgende zur



**Abbildung 2.3.:** Schematische Darstellung der Polarisation und der relativen Permittivität eines linearen Dielektrikums sowie eines Ferroelektrikums in paraelektrischer und ferroelektrischer Phase. Aus der Steigung der Polarisation ergibt sich die relative Permittivität. Für die ferroelektrische Phase ist die Hysterese der Polarisation sowie der relativen Permittivität zu erkennen. Ein ungeordnetes Ferroelektrikum, in welchem die Orientierung der ferroelektrischen Bereiche statistisch verteilt ist, zeigt makroskopisch keine Polarisation. Durch Anlegen eines Feldes werden die ungeordneten ferroelektrischen Bereiche ausgerichtet, was durch die gestrichelte Linie angedeutet ist. Nach Abschalten des elektrischen Feldes bleibt die remanente Polarisation  $P_R$  zurück. Bei Erreichen der Koerzitivfeldstärke  $E_C$  wird die remanente Polarisation des Festkörpers gerade wieder aufgehoben.



**Abbildung 2.4.:** Schematische Darstellung der Abhängigkeit des Realteils und des Imaginärteils der relativen Permittivität  $\epsilon_r'$  und  $\epsilon_r''$  von der Frequenz sowie der einzelnen Beiträge zur Polarisierung (nach [24]).

Polarisation des Festkörpers beitragende Effekte zu erkennen, wobei  $\omega_D$  die Relaxationsfrequenzen beziehungsweise  $\omega_0$  die Resonanzfrequenzen der zur Polarisation beitragenden Mechanismen sind:

- Maxwell-Wagner-Polarisation (Grenzflächenpolarisation)  $\omega_D < 10^4$  Hz

Die Maxwell-Wagner-Polarisation beschreibt die Drift von beweglichen Ionen oder Elektronen an äußeren oder inneren Grenzflächen zwischen Dielektrika unterschiedlicher relativer Permittivität und/oder elektrischer Leitfähigkeit  $\sigma$  [25]. Derartige Grenzflächen können z. B. durch Verarmungsrandschichten des Dielektrikums an der Elektrode oder auch durch unterschiedliche (di)elektrische Eigenschaften von Korninnerem und Korngrenze des Dielektrikums gegeben sein. Die Relaxationsfrequenz der Grenzflächenpolarisation ist proportional zu  $\frac{\sigma}{\epsilon_r}$ . Mit steigender Frequenz können die Ladungsträger dem Feld nicht mehr folgen und dieser Ausfall der Polarisation ist als Maximum des Imaginärteils der relativen Permittivität zu erkennen. Für Relaxationen in Perowskiten wurden im Falle der Grenzflächenpolarisation Frequenzen unterhalb von  $10^4$  Hz gefunden [26].

- Orientierungspolarisation (Debye-Polarisation)  $\omega_D < 10^{10}$  Hz

Die Debye-Polarisation (Orientierungspolarisation) ist durch das Umorientieren von Dipolen wie etwa Wassermolekülen gegeben ( $\omega_D = 8,2$  GHz für destilliertes Wasser bei Raumtemperatur [27]). Geladene Defektassoziate wie  $\text{Fe}^{3+}\text{-V}_\text{O}$  [28, 29] und  $\text{Ti}^{3+}\text{-V}_\text{O}$  [30] sind in Perowskiten mittels Elektronenspinresonanz beobachtet worden, wobei  $\text{V}_\text{O}$  eine Sauerstoffleerstelle bezeichnet. Die Defektassoziate könnten in Perowskiten für die Orientierungspolarisation und die daraus folgenden Verluste verantwortlich sein [31].

- Ionische Polarisation  $\omega_0 \approx 10^{12} - 10^{14}$  Hz
- Elektronische Polarisation  $\omega_0 \approx 10^{14} - 10^{17}$  Hz

Die Resonanzen der ionischen und elektronischen Polarisation liegen für erstgenannte im infraroten Bereich und für letztgenannte im sichtbaren bis ultravioletten Bereich des Lichts. Der Imaginärteil der dielektrischen Permittivität zeigt im Falle von Resonanzen ebenfalls Maxima. Die ionische Resonanz entsteht durch Verschiebung der Kationen gegenüber den Anionen im Kristallgitter und führt zu optischen Phononen. Die elektronische Resonanz wird durch die Verschiebung der Elektronenhülle bezüglich der Atomrümpfe hervorgerufen und führt zu elektronischen Anregungen (z.B. optische Übergänge, Plasmonen).

Mathematisch kann der Frequenzverlauf der komplexen relativen Permittivität mittels des gedämpften harmonischen Oszillators beschrieben werden [32]. Für die Resonanz gilt

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_r'(\omega_{0+}) + \frac{\varepsilon_r'(\omega_{0-}) - \varepsilon_r'(\omega_{0+})}{1 - (\omega/\omega_0)^2 + i\gamma\omega/\omega_0^2} \quad (2.8)$$

mit den relativen Permittivitäten oberhalb und unterhalb der Resonanzfrequenz  $\varepsilon_r'(\omega_{0+})$  und  $\varepsilon_r'(\omega_{0-})$  und der Dämpfung  $\gamma$ .  $\omega_0$  ist die Eigenfrequenz der für die ionische beziehungsweise elektronische Polarisation verantwortlichen Schwingung. Im Falle der Relaxation werden Dipole orientiert als auch Ladungen bewegt. Diese Prozesse weisen keine Eigenfrequenz auf, so dass für die Beschreibung der Relaxation auf den  $(\omega/\omega_0)^2$ -Term in Gleichung 2.9 verzichtet werden kann:

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_r'(\omega_{D+}) + \frac{\varepsilon_r'(\omega_{D-}) - \varepsilon_r'(\omega_{D+})}{1 + i\gamma\omega/\omega_D^2} \quad (2.9)$$

An Stelle der Eigenfrequenz  $\omega_0$  tritt die Relaxationsfrequenz  $\omega_D$ .

Um die dielektrischen Verluste zu beschreiben wird im Allgemeinen der verlustbehaftete Imaginärteil der relativen Permittivität auf den Realteil normiert:

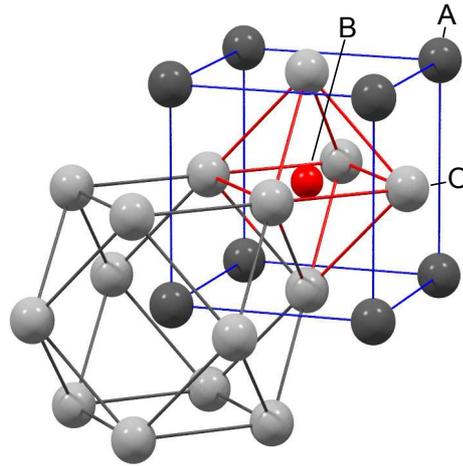
$$\tan\delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad (2.10)$$

Die so erhaltene Größe wird als Verlustfaktor  $\tan\delta$  bezeichnet, welcher besonders hoch in den Bereichen von  $\omega_D$  und  $\omega_0$  ist. Wird an einen idealen Kondensator ein Wechselfeld angelegt, so eilt der Strom der Spannung um  $90^\circ$  oder  $\frac{\pi}{2}$  voraus. Für einen verlustbehafteten Kondensator unterscheidet sich die Phasenverschiebung von  $90^\circ$  um den Verlustwinkel  $\delta$ . Der Tangens des Verlustwinkels entspricht somit dem in Gleichung 2.10 definierten Verlustfaktor. In realen ferroelektrischen Materialien überlagern sich verschiedene Verlustmechanismen und führen zu einem über der Frequenz nahezu konstanten Verlustfaktor bis etwa 10 MHz [33]. Auf die unterschiedlichen dielektrischen Verluste in steuerbaren ferroelektrischen Materialien sowie zusätzliche, abstimmbare Bauteile beeinflussende Faktoren wird in Abschnitt 2.3.5 eingegangen.

### 2.3. Perowskite

Die für diese Arbeit untersuchten Materialien  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  und deren Mischoxide  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  kristallisieren wie viele andere Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{ABO}_3$  (mit der Summe der Ladungen auf A und B von 6) in der Perowskitstruktur. Dieser Strukturtyp leitet sich von  $\text{CaTiO}_3$  ab, wobei die A-Ionen die Ecken eines Würfels und die Sauerstoffionen die Flächenmitten besetzen, während die B-Ionen das Zentrum des Würfels belegen. Daraus ergibt sich eine kuboktaedrische Koordination der A-Kationen mit zwölf Sauerstoffanionen und eine oktaedrisch Koordination der B-Kationen mit sechs  $\text{O}^{2-}$ .

Die Perowskit-Kristallstruktur wird häufig für Verbindungen mit einem A-Kation vergleichbarer Größe des  $\text{O}^{2-}$ -Anions und einem wesentlich kleineren B-Kation beobachtet [34] und ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Mittels des Goldschmidtschen



**Abbildung 2.5.:** Darstellung der Perowskit-Kristallstruktur mit den A-Atomen (in dunkelgrau) auf der Ecke der Einheitszelle (in blau), dem B-Atom (in rot) in der Würfelmitte und Sauerstoff (in hellgrau) auf den Flächenmitten. Des Weiteren ist die oktaedrische Koordinierung der B-Atome und kuboktaedrische Koordinierung der A-Atome mit Sauerstoff dargestellt.

Toleranzfaktors  $t_G$  [35] kann aus geometrischen Überlegungen auf die Stabilität der Perowskitphase geschlossen werden:

$$t_G = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.11)$$

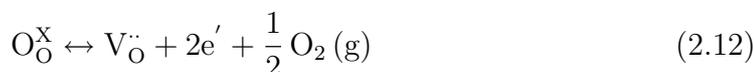
Hierbei sind  $r_A$ ,  $r_B$  und  $r_O$  die Ionenradien der Kationen auf dem A- beziehungsweise B-Platz sowie der des  $O^{2-}$ -Anions im Perowskitgitter. Für  $SrTiO_3$  ergibt sich aus den Ionenradien nach Shannon [36] ein Toleranzfaktor von 1, so dass auf ein unverzerrtes Perowskitgitter geschlossen werden kann. Für  $t_G < 1$ , wie etwa für  $CaTiO_3$  mit  $t_G = 0,97$ , führt dies zu einer steigenden trigonal-prismatischen Verzerrung des das B-Kation umgebenden Sauerstoffoktaeders [37]. Diese ist für die orthorhombische Kristallstruktur des  $CaTiO_3$  ursächlich. Für Perowskite wie  $BaTiO_3$  mit  $t_G > 1$  füllt das B-Ion die Oktaederlücke nicht vollständig aus und ist unterhalb der Curietemperatur in Richtung der c-Achse aus der Oktaedermite gerückt [38].

### 2.3.1. Strontiumtitanat

Strontiumtitanat kristallisiert wie beschrieben in der Perowskitstruktur mit einem Goldschmidtschen Toleranzfaktor von nahezu eins und weist bei Raumtemperatur

eine unverzerrte, kubische Perowskitstruktur (Kristallklasse  $m\bar{3}m$ ) mit einer Gitterkonstante von 0,3905 nm auf [39]. Bei 105 K [40, 41] zeigt es einen Phasenübergang zu einer tetragonalen Kristallstruktur (Kristallklasse  $4/mmm$ ), verliert jedoch auch für die Tieftemperaturphasen seine Zentrosymmetrie nicht [42, 43] und bleibt auch unterhalb von 105 K paraelektrisch. Unterhalb von etwa 40 K wäre ein Übergang zu einer ferroelektrischen Phase zu erwarten [44]. Die Verschiebung des zentralen Ti-Atoms aus der Ruhelage sollte 4,5 pm betragen, was jedoch kleiner ist als seine Nullpunktsschwingung <sup>2</sup> [45]. Strontiumtitanat zeigt demzufolge hohe relative Permittivitäten von über  $10^4$  für Temperaturen einige 10 K oberhalb des absoluten Nullpunktes, ohne jedoch ein Maximum der relativen Permittivität aufzuweisen [46] und wird daher als „verhindertes Ferroelektrikum“ (engl. incipient ferroelectric) bezeichnet.

SrTiO<sub>3</sub> kann durch Zugabe von verschiedenen Elementen akzeptor- oder donator-dotiert werden. Elektronenleitendes SrTiO<sub>3</sub> wird z. B. für eine Dotierung mit Nb auf dem Titanplatz oder La auf dem Strontiumplatz erreicht [47], während Lochleitung durch eine Dotierung mit Fe oder Cr auf auf dem Titanplatz möglich ist [48]. Des Weiteren kann das Material durch Heizen in Wasserstoff reduziert und eine hohe Konzentration von Sauerstoffleerstellen mit einhergehender großer Elektronenkonzentration erreicht werden [49]:

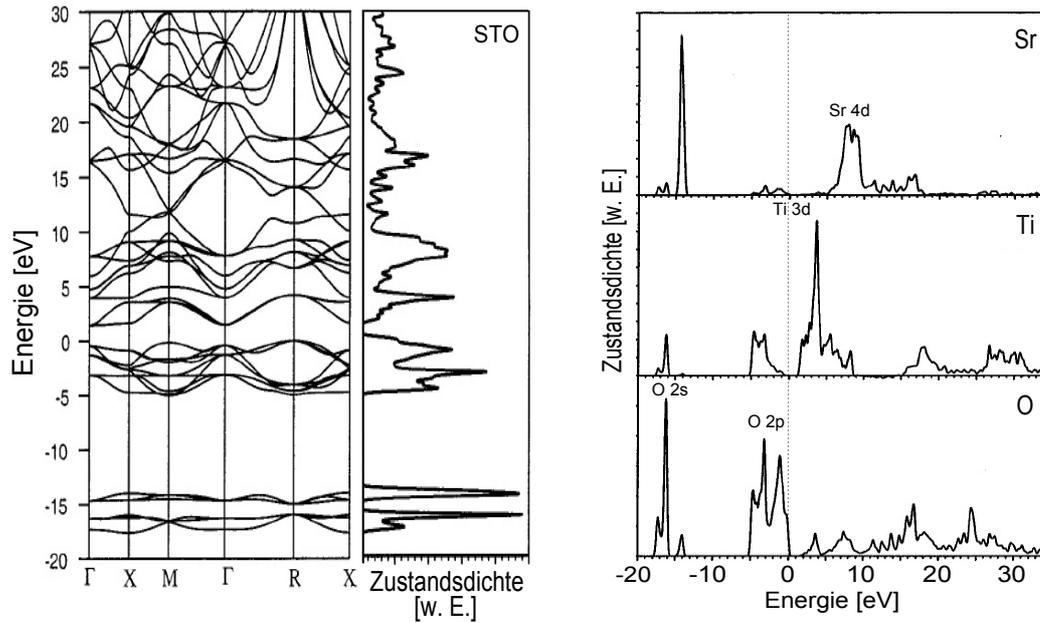


Hierbei sind nach Kröger-Vink-Notation [50]  $\text{O}_\text{O}^{\text{X}}$  Sauerstoff auf einem Sauerstoffplatz mit identischer Ladung (durch das hochgestellte X angedeutet),  $\text{V}_\text{O}^{\cdot\cdot}$  eine ungeladene Sauerstoffleerstelle, welche im Vergleich zu  $\text{O}^{2-}$  doppelt positiv geladen ist (angedeutet durch zwei hochgestellt Punkte),  $\text{e}'$  ein negativ geladenes Elektron (durch einen hochgestellten Strich gekennzeichnet) dessen Aufenthaltsort nicht näher spezifiziert ist und  $\text{O}_2 (\text{g})$  gasförmiger Sauerstoff, der aus der Probe entweicht.

In Abbildung 2.6 (links) ist eine mittels Dichtefunktionaltheorie unter Verwendung von Pseudopotentialen für die Atome und Beschreibung der Elektronen als ebene Wellen [52] berechnete Bandstruktur sowie Zustandsdichte von SrTiO<sub>3</sub> dargestellt

---

<sup>2</sup>Nach der heisenbergschen Unschärferelation können Ort und Impuls eines Teilchen nicht beliebig genau festgelegt sein, so dass Atome selbst am absoluten Temperaturnullpunkt noch eine Restbewegung aufweisen, welche durch die Nullpunktsschwingung beschrieben wird.



**Abbildung 2.6.:** Berechnete Bandstruktur und Zustandsdichte von  $\text{SrTiO}_3$  entlang hochsymmetrischer Linien (links) nach [51]. Hierbei bezeichnen  $\Gamma$  das Zentrum, X den Schnittpunkt entlang  $[100]$ , M entlang  $[110]$  und R entlang  $[111]$  mit der Brioullin-Zone. Berechnete partielle Zustandsdichten für Sr, Ti und O (rechts).

[51], wobei der Nullpunkt der Energie dem Valenzbandmaximum des  $\text{SrTiO}_3$  entspricht. Die berechnete Bandlücke von  $\approx 2\text{ eV}$  ist kleiner als die experimentell bestimmte indirekte Bandlücke von  $3,25\text{ eV}$  und direkte Bandlücke von  $3,75\text{ eV}$  [53], was ein bekanntes Problem von Bandstrukturberechnungen ist.

Das Valenzband des  $\text{SrTiO}_3$  besteht hauptsächlich aus O 2p-Zuständen, wobei der tiefer liegende Teil der O 2p-Niveaus mit Ti 3d-Niveaus hybridisiert ist. Das Leitungsband besteht vorwiegend aus Ti 3d-Zuständen. Die Sr-Zustände liegen zum einen weit unterhalb des Valenzbandes und zum anderen weit oberhalb des Leitungsbandes und spielen für die elektronischen Eigenschaften keine wesentliche Rolle.  $\text{SrTiO}_3$  zeigt eine Elektronenbeweglichkeit bei Raumtemperatur von ungefähr  $5 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  [47, 54, 55], was in etwa zwischen den Werten der Rutil- bzw. Anatas-Modifikation von  $\text{TiO}_2$  liegt ( $1 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  [56] bzw.  $\approx 20 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  [57]). Die Lochbeweglichkeit bei Raumtemperatur ist für  $\text{SrTiO}_3$  geringer als die Elektronenbeweglichkeit und liegt bei etwa  $1,3 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  [58]. Die berechneten partiellen Zustandsdichten für Sr, Ti und O sind in Abbildung 2.6 (rechts) dargestellt [51] und wurden auch durch resonante Photoemissionsspektroskopiemessungen untermauert [59].

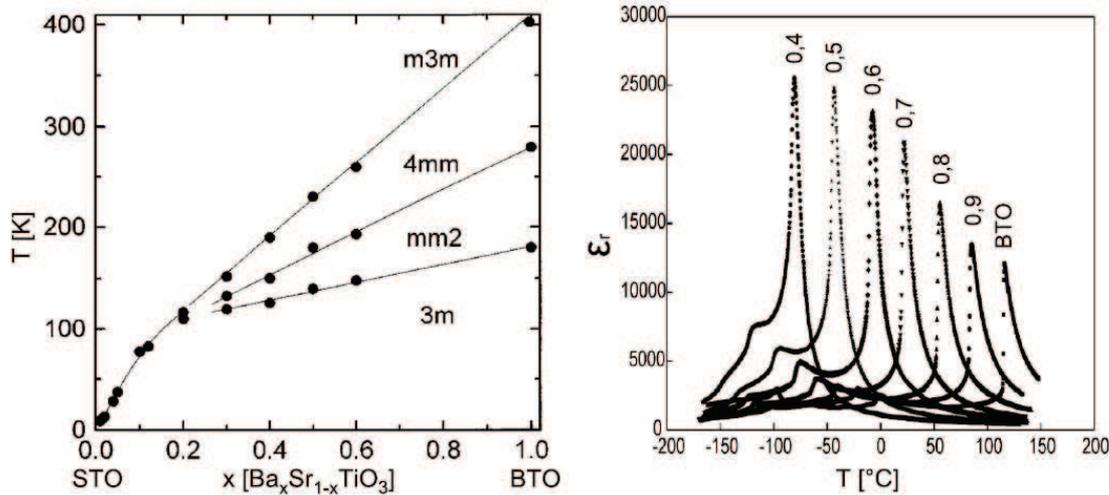
### 2.3.2. Bariumtitanat

Bariumtitanat zeigt, wie auch Strontiumtitanat, temperaturabhängig unterschiedliche Kristallstrukturen. Während  $\text{BaTiO}_3$  bei Raumtemperatur eine ferroelektrische, tetragonale Phase (Kristallklasse  $4mm$ ) mit Gitterkonstanten von  $a = 0,39945$  und  $c = 0,40334$  nm aufweist [60], zeigt es oberhalb von etwa 400 K, beziehungsweise  $130^\circ\text{C}$ , eine paraelektrische, kubische Phase (Kristallklasse  $m\bar{3}m$ ). Bei tiefen Temperaturen existieren zwei weitere ferroelektrische Tieftemperaturphasen des Bariumtitanats [61]. Nahe des Phasenüberganges zwischen ferroelektrischer und paraelektrischer Phase weisen  $\text{BaTiO}_3$ -Einkristalle relative Permittivitäten im Bereich von  $10^4$  auf [61].  $\text{BaTiO}_3$  kann analog zu  $\text{SrTiO}_3$  akzeptor- oder donatordotiert sowie durch Reduzieren in Wasserstoff und Bildung von Sauerstoffleerstellen leitfähig gemacht werden (siehe Gleichung 2.12).

Die Bandstruktur von  $\text{BaTiO}_3$  in der kubischen Phase unterscheidet sich gegenüber der des  $\text{SrTiO}_3$  kaum [62]. Sowohl Valenzband als auch Leitungsband bestehen analog zum  $\text{SrTiO}_3$  hauptsächlich aus O 2p und Ti 3d-Niveaus. Lediglich der mittels Berechnung der Bandstruktur ermittelte Abstand zwischen direkter und indirekter Bandlücke nimmt für  $\text{BaTiO}_3$  im Vergleich zu  $\text{SrTiO}_3$  ab. Experimentell wird für Bariumtitanat eine Bandlücke von 3,2 eV ermittelt [63, 64]. Die Ladungsträgerbeweglichkeit der Elektronen in  $\text{BaTiO}_3$  ist mit  $0,5 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  etwa eine Größenordnung niedriger als für  $\text{SrTiO}_3$  [55, 65, 66]. Dies konnte durch das Vorhandensein eines elastischen Verzerrungsfeldes um die freien Elektronen in  $\text{BaTiO}_3$  und damit einhergehender Erhöhung der effektiven Masse der Elektronen erklärt werden [66]. Die Deformation des Kristallgitters wird einem Quasiteilchen zugeordnet, welches als Polaron bezeichnet wird [67]. Die Lochbeweglichkeit in  $\text{BaTiO}_3$  ist ebenfalls geringer als in  $\text{SrTiO}_3$ , was durch das Vorhandensein von Lochpolaronen erklärt werden kann.

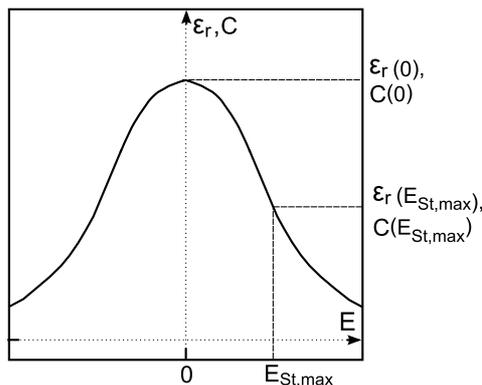
### 2.3.3. Bariumstrontiumtitanat

Bariumstrontiumtitanat ist ein Mischsystem aus Strontiumtitanat und Bariumtitanat, welches über den kompletten Bereich der Zusammensetzung mischbar ist. Dies kann durch eine Erweiterung des Perowskitsystems  $\text{ABO}_3$  durch eine Besetzung des A-Platzes mit zweierlei Kationen  $\text{A}'_x\text{A}''_{1-x}\text{BO}_3$  ausgedrückt werden. Durch einen



**Abbildung 2.7.:** (links): Abhängigkeit der Temperatur des Phasenüberganges von paraelektrischer Kristallstruktur  $m\bar{3}m$  zur ferroelektrischen tetragonalen Phase  $4mm$  (Curietemperatur) vom Ba-Gehalt  $x$  in  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  für keramisches BST (nach [68]). Unterhalb von  $x \approx 0,15$  sind bei der Curietemperatur die paraelektrische Kristallstruktur sowie die 3 ferroelektrischen Kristallstrukturen  $4mm$  (tetragonal),  $mm2$  (orthorhombisch) sowie  $3m$  (rhomboedrisch) im Gleichgewicht. (rechts): Einfluß des Ba-Gehaltes auf die dielektrischen Eigenschaften. Mit steigendem Ba-Anteil verschiebt das Maximum der relativen Permittivität, gemessen an keramischen BST-Proben, zu tieferen Temperaturen parallel zur Curietemperatur (nach [69]).

steigenden Sr-Anteil im  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ -System können die strukturellen und dielektrischen Eigenschaften kontinuierlich zwischen  $\text{BaTiO}_3$  und  $\text{SrTiO}_3$  variiert werden. Mit größer werdendem Sr-Anteil nähert sich der Goldschmidtsche Toleranzfaktor (siehe Gleichung 2.11) von 1,06 für  $\text{BaTiO}_3$  an 1 für  $\text{SrTiO}_3$  an und die Verzerrung der Perowskitstruktur nimmt ab. Dies kann durch die abfallende Temperatur des Phasenüberganges zwischen ferroelektrischer und paraelektrischer Phase (Curietemperatur) von  $\approx 400$  K für  $\text{BaTiO}_3$  auf  $\approx 40$  K für  $\text{Ba}_{0,035}\text{Sr}_{0,965}\text{TiO}_3$  verdeutlicht werden, welche in Abbildung 2.7 (links) gezeigt ist [68]. Der daraus resultierende Einfluß auf die dielektrischen Eigenschaften von keramischen BST-Proben ist in Abbildung 2.7 (rechts) dargestellt. Durch Ändern des Ba/Sr-Verhältnisses können die dielektrischen Eigenschaften für verschiedene Anwendungstemperaturen eingestellt werden.



**Abbildung 2.8.:** Schematische Darstellung des Absinkens der relativen Permittivität eines Dielektrikums bzw. Kapazität eines mit einem steuerbaren Dielektrikum gefüllten Kondensators bei Anlegen eines elektrischen Steuerfeldes. Die Steuerbarkeit ist als Differenz der ungesteuerten und der gesteuerten relativen Permittivität (Kapazität) normiert auf die ungesteuerte relative Permittivität (Kapazität) definiert.

### 2.3.4. Steuerbarkeit der relativen Permittivität von Perowskiten

Die Steuerbarkeit  $\tau$  der relativen Permittivität eines Dielektrikums (äquivalent mit der Steuerbarkeit der Kapazität eines das Dielektrikum beinhaltenden Kondensators) mit Anlegen eines elektrischen Feldes ist wie folgt definiert

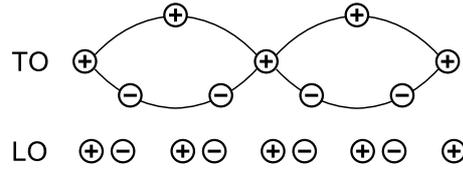
$$\tau = \frac{\epsilon_r(0) - \epsilon_r(E_{St})}{\epsilon_r(0)} = \frac{C(0) - C(E_{St})}{C(0)} \quad (2.13)$$

wobei  $\epsilon_r(0)$  und  $C(0)$  die relative Permittivität und Kapazität ohne angelegtes Feld und  $\epsilon_r(E_{St})$  und  $C(E_{St})$  bei maximalem angelegtem Steuerfeld bedeuten. In Abbildung 2.8 ist der Einfluß des Steuerfeldes auf  $\epsilon_r$  beziehungsweise  $C$  schematisch dargestellt.

Eine hohe Steuerbarkeit wird in der Regel mit einer großen ungesteuerten relativen Permittivität erreicht, wobei  $\beta$  eine für ein ferroelektrisches Material spezifische, positive Konstante ist [7]:

$$\tau \approx \frac{3\beta(\epsilon_r(0)\epsilon_0)^3 E_{St}^2}{1 + 3\beta(\epsilon_r(0)\epsilon_0)^3 E_{St}^2} \quad (2.14)$$

Die mikroskopische Ursache der großen Steuerbarkeit der Perowskite ist in Ihrer Phononenstruktur zu suchen. Eine ausführliche Beschreibung von Gitterschwingun-



**Abbildung 2.9.:** Vergleich von transversal und longitudinal optischen Phononen.

gen in kondensierter Materie, den sogenannten Phononen, findet sich in Lehrbüchern der Festkörperphysik [67, 70]. Im Falle von gegeneinander schwingenden, entgegengesetzt geladenen Ionen, welche auch als polare Schwingungen bezeichnet werden, zeigen die longitudinal optischen (LO) Zweige höhere Frequenzen als die transversal optischen (TO) [71]. Dies kann auf die Annäherung der entgegengesetzt geladenen Ionen der longitudinal optischen Phononenzweige zurückgeführt werden (siehe Abbildung 2.9). Somit steigt die Kraftkonstante  $K$  und demzufolge auch die Kreisfrequenz  $\omega$  des LO Phononenzweiges im Vergleich zum TO Phononenzweig deutlich an <sup>3</sup>.

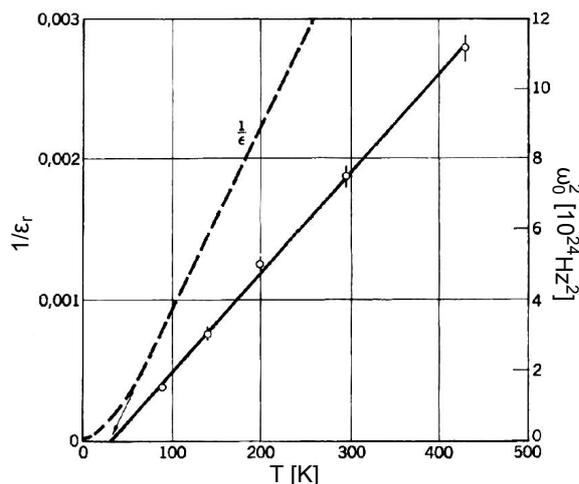
Lydanne, Sachs und Teller konnten 1941 die Kreisfrequenzen der TO und LO Phononenzweige mit der statischen <sup>4</sup> und der optischen relativen Permittivität,  $\varepsilon_{r,st}$  und  $\varepsilon_{r,\infty}$  in Zusammenhang bringen [72]:

$$\frac{\varepsilon_{r,st}}{\varepsilon_{r,\infty}} = \left( \frac{\omega_{LO}}{\omega_{TO}} \right)^2 \quad (2.15)$$

Für die nach den Entdeckern benannte Lydanne-Sachs-Teller (LST)-Relation werden die Kreisfrequenzen der Phononenzweige im Zentrum der reziproken Einheitszelle (Wellenvektor  $\vec{k} = 0$ ) verwendet. Die Richtigkeit dieser Annahme kann z.B. anhand der Frequenzabhängigkeit der relativen Permittivität von Si und MgO illustriert werden. Da Si nicht in einer primitiven, sondern in der Diamantstruktur kristallisiert, weist es optische Phononen auf. Die TO und LO Phononenzweige sind im Zentrum der reziproken Einheitszelle entartet und Si zeigt auch wie nach der LST-Relation erwartet eine gleich große statische und optische relative Permittivität von 11,7. Für MgO ist  $\omega_{LO} = 1,85 \cdot \omega_{TO}$  und  $\varepsilon_{r,st} \approx (1,85)^2 \cdot \varepsilon_{r,\infty}$  [67].

<sup>3</sup>für Phononen gilt:  $\omega = \sqrt{\frac{2K}{m}}$ , wobei  $m$  die Masse des Ions beschreibt

<sup>4</sup>entspricht Kreisfrequenzen unterhalb der ionischen Resonanz

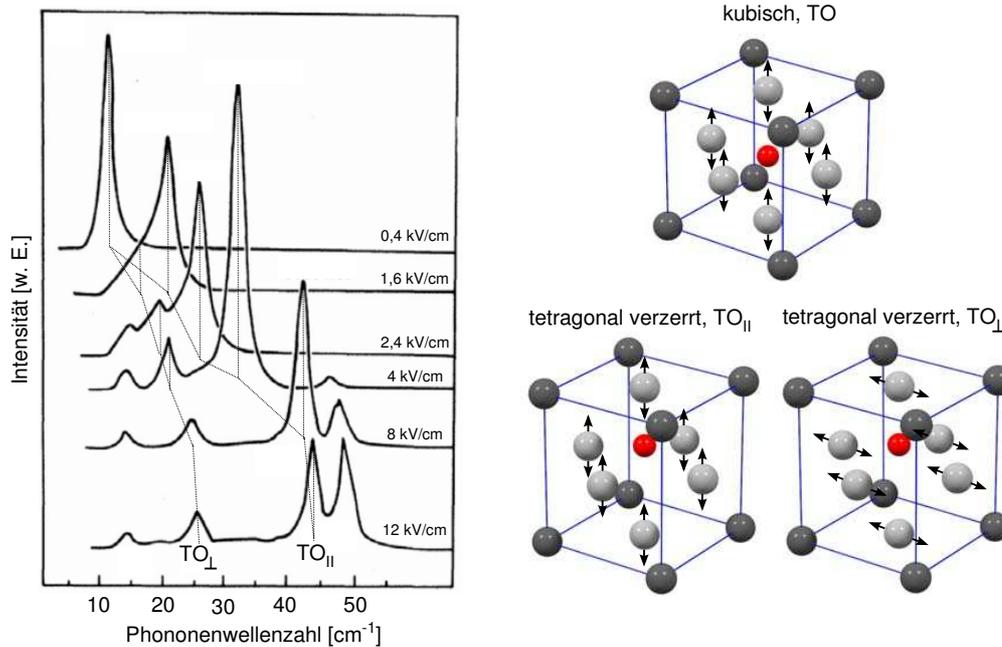


**Abbildung 2.10.:** Abhängigkeit der inversen relativen Permittivität und des Quadrats der Frequenz des transversal optischen Phononenzweiges niedrigster Frequenz (weiches Phonon) bei  $\vec{k} = 0$  von der Temperatur in  $\text{SrTiO}_3$  (aus [67]).

Für Strontiumtitanat ist in Abbildung 2.10 die Abhängigkeit der inversen statischen relativen Permittivität und des Quadrats der Kreisfrequenz des transversal optischen Phononenzweiges für  $\vec{k} = 0$  von der Temperatur dargestellt.

Die Auftragung zeigt, dass für  $\text{SrTiO}_3$  die LST-Relation erfüllt ist, da die inverse relative Permittivität und das Quadrat der Frequenz des transversal optischen Phonons für  $T \geq 40 \text{ K}$  ein festes Verhältnis aufweisen. Mit Verringern der Temperatur friert das TO Phonon langsam ein, was für  $\omega_{\text{TO}} \approx 0$  einen ferroelektrischen Übergang mit sich bringen sollte. Wie in Abschnitt 2.3.1 aufgeführt, geschieht dies aufgrund der kleinen erwarteten Auslenkung des Titanions verglichen zu seiner Nullpunktschwingung nicht. Wegen seiner leichten Beeinflussbarkeit wird der transversale optische Phononenzweig kleinster Frequenz auch als weiches Phonon bezeichnet [73].

Durch Anlegen eines elektrischen Feldes wird die Kreisfrequenz des transversal optischen Phonons erhöht und somit die relative Permittivität erniedrigt [74]. Dieser englisch als „soft mode hardening“ bezeichnete Effekt beruht auf einer tetragonalen Verzerrung des kubischen Perowskit-Gitters entlang der Richtung des angelegten elektrischen Feldes mit Verlust der Zentrosymmetrie [75]. Mit der Verzerrung entfällt die Degeneration der transversal optischen Phononenzweige und diese spalten in transversal optische Phononen in Richtung ( $\text{TO}_{\parallel}$ ) und senkrecht ( $\text{TO}_{\perp}$ ) zum angelegten elektrischen Feld auf [75, 76]. Die transversalen optischen



**Abbildung 2.11.:** (links): Raman-Spektren eines  $\text{SrTiO}_3$ -Einkristalles, gemessen unter Variation des angelegten elektrischen Feldes bei 8 K [74]. Die Abhängigkeit der  $\text{TO}_{\parallel}$  und  $\text{TO}_{\perp}$  Phononenmoden vom angelegten elektrischen Feld sind durch die gestrichelten Linien angedeutet. Die bei anliegendem Feld von 12 kV/cm bei 15 und  $50 \text{ cm}^{-1}$  liegenden Linien sind nicht Teil der TO Gitterschwingung. (rechts): Schematische Darstellung der TO Gitterschwingung im kubischen  $\text{SrTiO}_3$  sowie  $\text{TO}_{\parallel}$  und  $\text{TO}_{\perp}$  Gitterschwingung im tetragonal verzerrten  $\text{SrTiO}_3$  bei anliegendem Steuerfeld. Die großen, hellen Kugeln stellen O, die großen, dunklen Kugeln Sr und die kleinen Kugeln Ti dar.

Phononen zeichnen sich durch eine Bewegung der Sauerstoffoktaeder gegenüber dem AB-Untergitter aus. Mit zunehmendem angelegten elektrischen Feld und daraus folgender tetragonaler Verzerrung der Einheitszelle nehmen die Kraftkonstanten und somit auch die Kreisfrequenzen von ( $\text{TO}_{\parallel}$ ) und ( $\text{TO}_{\perp}$ ) zu, was in Abbildung 2.11 (links) für Strontiumtitanat gezeigt ist.

Die Entartung der ( $\text{TO}_{\parallel}$ ) und ( $\text{TO}_{\perp}$ ) Phononen ist durch die unterschiedlichen Atomabstände entlang und senkrecht zur tetragonalen Verzerrung zu erklären, wobei  $\omega_{\text{TO}_{\parallel}} > \omega_{\text{TO}_{\perp}}$  gilt. In Abbildung 2.11 (rechts) sind die TO Gitterschwingungen im kubischen sowie die  $\text{TO}_{\parallel}$  und  $\text{TO}_{\perp}$  Gitterschwingungen im tetragonal verzerrten  $\text{SrTiO}_3$  bei anliegendem elektrischem Feld skizziert. Die longitudinal optischen Phononen weisen deutlich höhere Kreisfrequenzen als die transversal optischen Pho-

nonenzweige auf und lassen sich durch Anlegen eines elektrischen Feldes praktisch nicht beeinflussen [75].

### 2.3.5. Verluste in steuerbaren Mikrowellenkomponenten basierend auf paraelektrischen Dünnschichten

Verluste in einem Dielektrikum zeichnen sich dadurch aus, dass dem elektrischen Wechselfeld Energie unter anderem durch mechanische Verformung oder Erhitzen entzogen wird.

Zum einen führen Prozesse im ferroelektrischen Material zu Verlusten. Die Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften findet an Kondensatoren statt, so dass zum anderen auch die Verluste in den metallischen Elektroden und an der Grenzflächen zwischen Metallisierung und Dielektrikum beachtet werden müssen.

#### Verluste in Paraelektrika

Selbst in einem perfektem Einkristall erzeugt das Wechselspiel des angelegten Wechselfeldes mit den Phononen des ferroelektrischen Materials in der paraelektrischen Phase intrinsische Verluste. Da die Energie des Wechselfeldes  $\hbar\omega$  deutlich geringer ist als die Eigenfrequenz des transversal optischen Phononenmode geringster Frequenz (für  $\text{BaTiO}_3$  bei Raumtemperatur  $> 350$  GHz [77], für  $\text{SrTiO}_3 \gg 1$  THz bei Raumtemperatur [78]), werden Verlustmechanismen betrachtet, bei denen das  $\hbar\omega$ -Quant mit zwei Phononen [79–81] und mit drei Phononen [82, 83] wechselwirkt, welche *Drei-Teilchen-* und *Vier-Teilchen-Prozesse* beschreiben. Die durch die beiden genannten Phänomene verursachten Verluste steigen mit zunehmender relativer Permittivität an [81, 84]:

$$\tan\delta \propto \omega T \epsilon_r^{3/2} \quad (2.16)$$

Im Falle eines Bruchs der Zentrosymmetrie durch Anlegen eines Steuerfeldes wird zudem eine Änderung der Phononenfrequenz und einer darauf folgenden Relaxation der Phononenverteilungsfunktion Beachtung geschenkt, welche als *Quasi-Debye-Verluste* bezeichnet werden [79, 85]. Die 3-Teilchen- ( $\tan\delta_{3-T}$ ), 4-Teilchen- ( $\tan\delta_{4-T}$ ) und Quasi-Debye-Verluste ( $\tan\delta_{Q-D}$ ) addieren sich für eine feste Frequenz zu den Verlusten des Materials  $\tan\delta_{\text{Mat}}$ :

$$\tan\delta_{\text{Mat}}(T, E) \approx \tan\delta_{3-\text{T}}(T, E) + \tan\delta_{4-\text{T}}(T, E) + \tan\delta_{\text{Q-D}}(T, E) \quad (2.17)$$

Mit Anlegen eines elektrischen Feldes nehmen die *Quasi-Debye-Verluste* mit ansteigender Feldstärke zu [7]. Experimentell wird jedoch nur die Summe der aufgeführten Verluste bestimmt. Im Allgemeinen beobachtet man mit ansteigendem elektrischen Feld eine Abnahme der dielektrischen Verluste [86, 87]. Dies kann durch eine Verringerung der relativen Permittivität und daraus folgenden Reduktion der Verluste durch 3- und 4-Phononenprozesse erklärt werden, welche die ansteigenden Quasi-Debye-Verluste überkompensieren.

Neben den aufgeführten fundamentalen Prozessen können in paraelektrischen Materialien *geladenen Defekte* wie Sauerstoffleerstellen zu zusätzlichen Verlusten führen. Dies wird durch die Anregung von akustischen Wellen durch die Bewegung von geladenen Defekten im elektrischen Wechselfeld erklärt, welche diesem Energie entziehen [7]. Um den beschriebenen Effekt zu verringern werden die paraelektrischen Materialien teilweise mit Fremdatomen dotiert, um die Sauerstoffleerstellenkonzentration zu reduzieren [88].

### Weitere Verluste steuerbarer Mikrowellenkomponenten basierend auf paraelektrischen Dünnschichten

Steuerbare Bauteile kommen nicht ohne Elektroden aus, an denen hochfrequente Wechsel- als auch Steuerfelder angelegt werden. Während bei geringen Frequenzen bis zu etwa einigen 10 MHz *metallische Verluste* in den Elektroden nur einen zu vernachlässigenden Beitrag zu den Bauteilverlusten leisten, werden diese für Frequenzen im GHz-Bereich erheblich und können die Verluste des Bauteils dominieren. Die Abhängigkeit der Bauteilverluste  $\tan\delta_{\text{Bauteil}}$  mit zunehmender Frequenz  $\omega$  sind wie folgt gegeben [89]:

$$\tan\delta_{\text{Bauteil}} \approx \tan\delta_{\text{BST}} + \omega C_{\text{P}} R_{\text{S}} \quad (2.18)$$

mit  $\tan\delta_{\text{BST}}$  den Verlusten der BST-Schicht,  $C_{\text{P}}$  der Kapazität des untersuchten Varaktors und  $R_{\text{S}}$  dem Serienwiderstand der Metallelektroden.

Die mit Anlegen eines Steuerfeldes auftretende tetragonale Verzerrung mit Bruch der Zentrosymmetrie führt zu einer einsetzenden Piezoelektrizität der an sich paraelektrischen Schicht, welche sich durch *akustische Resonanzen* im Mikrowellenfrequenzbereich bemerkbar macht [90, 91]. Hierbei wird mechanische Energie aus dem Mikrowellenfeld entzogen.

Die dielektrischen Verluste als auch die Leckströme von Dünnschichtvaraktoren zeigen eine große Abhängigkeit von den Präparationsbedingungen. Als Ursache für diesen Effekt wird die Injektion von Ladungsträgern vorgeschlagen, die stark von der *Schottky-Barrierenhöhe* zwischen Metall und Para- bzw. Ferroelektrikum abhängig ist. Dieser Effekt tritt bis hin in den Mikrowellenbereich auf [14]. Die Größe als auch die Abhängigkeit der Schottky-Barrierenhöhen von den Präparationsbedingungen ist teilweise noch nicht verstanden.

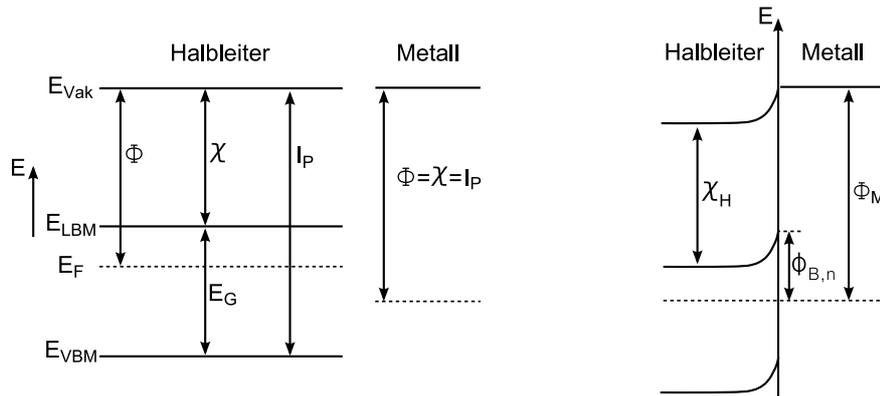
### Materialqualitätsfaktor

Für den Einsatz von Varaktoren basierend auf paraelektrischen Materialien sind einerseits eine hohe Steuerbarkeit und andererseits geringe Verluste des verwendeten Paraelektrikums unabdingbar. Um verschiedene Materialien bezüglich ihrer Einsatzfähigkeit miteinander vergleichen zu können, wird der Materialqualitätsfaktor  $\eta$  verwendet, welcher aus dem Quotient von Steuerbarkeit und maximalen dielektrischen Verlusten  $\tan\delta_{\max}$  für eine bestimmte Feldstärke hervorgeht:

$$\eta(E) = \frac{\tau(E)}{\tan\delta_{\max}} \quad (2.19)$$

## 2.4. Barrierenbildung am Metall/Halbleiterkontakt

Im Folgenden soll kurz auf die in der Literatur bekannten Modelle für die Barrierenbildung am Metall/Halbleiterkontakt eingegangen werden. Hierzu werden zunächst die Oberflächenpotentiale von Halbleitern und Metallen betrachtet, welche in Abbildung 2.12 (links) skizziert sind. Die Austrittsarbeit  $\Phi$  des Halbleiters ist durch den Abstand der Fermienergie  $E_F$  vom Vakuumniveau  $E_{\text{Vak}}$  gegeben. Die Elektronenaffinität  $\chi$  beschreibt die Energiedifferenz zwischen Vakuumniveau und Leitungsbandminimum LBM. Das Ionisationspotential  $I_P$  ist definiert als der Abstand



**Abbildung 2.12.:** Oberflächenpotentiale eines Halbleiters und eines Metalles (links). Kontakt zwischen einem n-dotierten Halbleiter und einem Metall höherer Austrittsarbeit ohne Versatz der Vakuumniveaus (rechts). Die Barrierenhöhe für die Elektronen ergibt sich für diesen Fall aus der Differenz der Elektronenaffinität des Halbleiters und der Austrittsarbeit des Metalls.

zwischen Valenzbandmaximum und dem Vakuumniveau und entspricht der Summe der Elektronenaffinität und der Bandlücke des Halbleiters  $E_G$ . Metalle zeigen anders als Halbleiter keine Bandlücke und die Austrittsarbeit entspricht somit sowohl der Elektronenaffinität als auch dem Ionisationspotential.

### Schottky-Modell

Wird ein Metall mit einem n-leitenden Halbleiter kleinerer Austrittsarbeit in Kontakt gebracht, so fließen Elektronen vom n-Halbleiter ins Metall, bis sich die Fermienergie des n-Halbleiters auf das Niveau des Metalls abgesenkt hat. Am Kontakt bildet sich eine an Elektronen verarmte Randschicht aus. Die nicht mehr durch Elektronen abgeschirmte Ladung der ionisierten Dotieratome bedingt die Bandverbiegung im Halbleiter am Metall/Halbleiter-Kontakt. In Abbildung 2.12 (rechts) ist ein Metall/Halbleiter-Kontakt mit durchgängigem Vakuumniveau von Metall und Halbleiter gezeigt. Die sich einstellende Barrierenhöhe für die Elektronen  $\phi_{B,n}$  ergibt sich aus dem Abstand zwischen Leitungsbandminimum und der Fermienergie am Metall/Halbleiter-Kontakt und kann aus der Differenz der Austrittsarbeit des Metalls  $\Phi_M$  und der Elektronenaffinität des Halbleiters  $\chi_H$  bestimmt werden und beträgt:

$$\phi_{B,n} = \Phi_M - \chi_H \quad (2.20)$$

Die Barrierenhöhe für die Löcher ergibt sich aus:

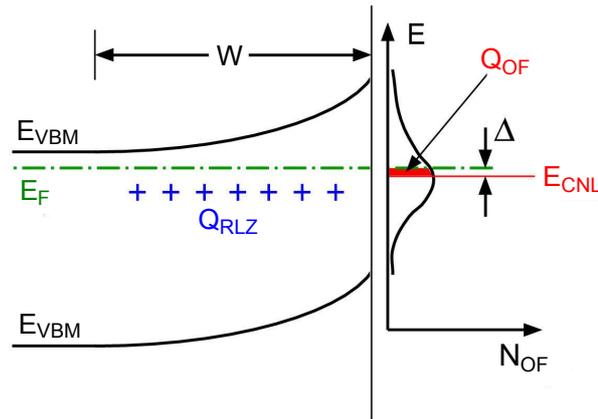
$$\phi_{B,p} = E_G - (\Phi_M - \chi_H) = I_{P,H} - \Phi_M \quad (2.21)$$

Die Barrierenhöhe für Elektronen sollte nach dem Schottky-Modell linear mit der Austrittsarbeit zunehmen. Dies wird durch einen Grenzflächenindex  $S = 1$  ausgedrückt, welcher der Steigung der Auftragung der Barrierenhöhe über der Austrittsarbeit des Metalls entspricht und für  $S = 1$  als Schottky-Limit bezeichnet wird.

### Grenzflächenzustände und Ladungsneutralitätsniveau

An der Grenzfläche zwischen kovalent gebundenen Halbleitern wie Si und GaAs und Metallen wurde eine deutlich geringere Abhängigkeit der Barrierenhöhe von der Austrittsarbeit des Metalls gefunden als nach dem Schottky-Modell vorhergesagt [92, 93]. Dieser Effekt konnte von Bardeen durch ein Pinnen des Fermi-niveaus nahe der Mitte der Bandlücke durch Grenzflächenzustände erklärt werden und ist demzufolge als Fermi-Level-Pinning benannt. Nach Bardeen kann an der Oberfläche eines Halbleiters von einer Verteilung von elektronischen Defektzuständen ausgegangen werden, welche in der Bandlücke des Halbleiters liegen. Diese können im Falle kovalenter Halbleiter durch nicht abgesättigte Oberflächenzustände bedingt sein. Zustände nahe des Valenzbandmaximums sind positiv geladen, während Zustände nahe des Leitungsbandminimums negative Ladung aufweisen. Sind alle Zustände bis zum Ladungsneutralitätsniveau, englisch charge neutrality level ( $E_{CNL}$ ) besetzt, so ist die Oberflächenladung gleich null. Stimmt die Lage des Fermi-niveaus des Halbleiters nicht mit der Lage des Ladungsneutralitätsniveaus überein, wie es z.B. für einen n-leitenden Halbleiter mit einer Lage von  $E_{CNL}$  in der Mitte der Bandlücke der Fall ist, so stellt sich eine Bandverbiegung in der Randschicht des Halbleiters ein. Die Ladung  $Q_{RLZ}$  in der Raumladungszone der Weite  $W$  durch nicht mehr abgeschirmte, ionisierte Donatoratome wird durch eine Lage des Fermi-niveaus oberhalb von  $E_{CNL}$  mit einhergehender negativer Oberflächenladung  $Q_{OF}$  kompensiert, wie es in Abbildung 2.13 skizziert ist.

Für Oberflächenzustandsdichten  $N_{OF}$  oberhalb von  $10^{14} (\text{cm}^2\text{eV})^{-1}$  stimmen  $E_F$  und  $E_{CNL}$  nahezu überein [92], wie es für viele elementare und III-V-Halbleiter gegeben ist [93]. Für diesen Fall ist der Grenzflächenindex nahezu null, was auch als



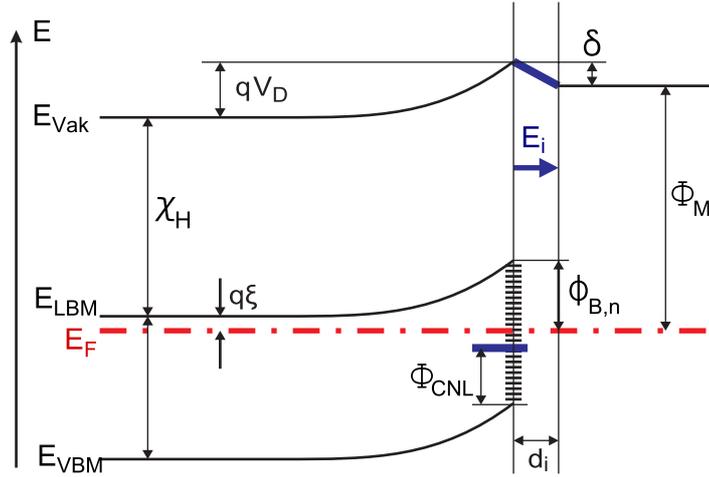
**Abbildung 2.13.:** Potentialverlauf sowie Grenzflächenladungen eines n-dotierten Halbleiters mit Grenzflächenzuständen. Die positive Ladung in der Raumladungszone  $Q_{RLZ}$  wird durch eine negative Ladungen an der Oberfläche des Halbleiters  $Q_{OF}$  kompensiert, welche durch eine Lage des Fermi-niveaus von  $\Delta$  oberhalb des Ladungsneutralitätsniveaus  $E_{CNL}$  bedingt ist.

Bardeen-Limit bekannt ist. Auch wenn keine kristallographischen Defekte am Kontakt zwischen Metall und Halbleiter vorliegen, können an der Grenzfläche Zustände des Metalls in die Bandlücke des Halbleiters hineinreichen und dort Grenzflächenzustände induzieren, welche als metallinduzierte Grenzflächenzustände (engl. Metal Induced Gap States (MIGS)) bekannt sind. MIGS wurden zuerst von Heine vorhergesagt [94] und von Tersoff für das Fermi-level-Pinning an Metall/Halbleiter-Kontakten verantwortlich gemacht [95].

### Modell von Cowley und Sze

Die von Bardeen entwickelte qualitative Beschreibung des Einflusses von Grenzflächenzuständen auf die Metall/Halbleiter-Kontaktbildung konnte von Cowley und Sze in einem phänomenologischen Modell um die Abhängigkeit von der Grenzflächenzustandsdichte und die Dotierkonzentration des Halbleiters erweitert werden [96]. Hierzu wird eine Separierung der Grenzflächenzustände des Halbleiters und des Metalls durch eine isolierende Schicht der Dicke  $d_i$  und einer relativen Permittivität  $\epsilon_i$  angenommen, was in Abbildung 2.14 dargestellt ist. Die Ladungsneutralität muss erfüllt sein

$$Q_{RLZ} + Q_{GF} + Q_M = 0 \quad (2.22)$$



**Abbildung 2.14.:** Darstellung des Metall/Halbleiterkontaktes nach Cowley und Sze [96] mit einer Metall und Halbleiter separierenden, dielektrischen Schicht. Die zur Berechnung der Schottkybarrierenhöhe notwendigen Größen sind in dem Diagramm gegeben.

wobei  $Q_M$  die Oberflächenladung des Metalls ist. Die Barrierenhöhe ergibt sich nach Cowley und Sze zu

$$\begin{aligned} \phi_{B,n} = & c_2(\Phi_M - \chi_H) + (1 - c_2)(E_G - \Phi_{CNL}) \\ & + \left\{ \frac{c_1 c_2^2}{2} - c_2^{3/2} \left[ c_1(\Phi_M - \chi_H) + (1 - c_2) \frac{c_1}{c_2} (E_G - \phi_{CNL}) - \frac{c_1}{c_2} \xi + \frac{c_1^2 c_2}{4} \right] \right\} \end{aligned} \quad (2.23)$$

mit  $\Phi_{CNL}$  dem Abstand zwischen Ladungsneutralitätsniveau und Valenzbandmaximum,  $q\xi$  dem Abstand zwischen Fermi-niveau und Leitungsbandminimum weit entfernt vom Kontakt,  $qV_D$  der Bandverbiegung sowie den Abkürzungen  $c_1$  und  $c_2$ :

$$c_1 = \frac{2q\varepsilon_H\varepsilon_0 N_D d_i^2}{(\varepsilon_i\varepsilon_0)^2} \quad (2.24)$$

$$c_2 = \frac{\varepsilon_i\varepsilon_0}{\varepsilon_i\varepsilon_0 + qd_i N_{GF}} \quad (2.25)$$

$N_D$  und  $\varepsilon_H$  sind die Ladungsträgerkonzentration und relative Permittivität des Halbleiters und  $N_{GF}$  die Flächendichte der Grenzflächenzustände. Im Allgemeinen wird der Ausdruck in den geschweiften Klammern vernachlässigt (z.B. [97]). Die Abkürzung  $c_2$  entspricht dem vorher definierten Grenzflächenindex  $S$ , wobei  $S = 1$  und  $S = 0$  dem zuvor erwähnten Schottky- bzw. Bardeenlimit entsprechen.

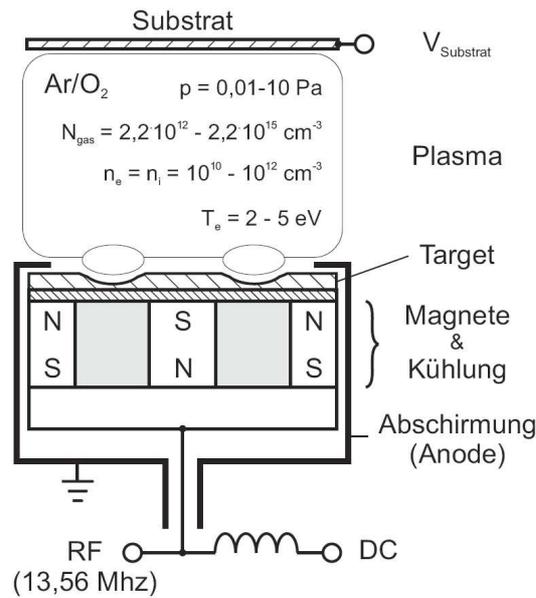
## 3. Experimentelle Grundlagen

### 3.1. Magnetron-Kathodenzerstäubung

Die Magnetron-Kathodenzerstäubung ist eine vielfältig einsetzbare Methode zur physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD, engl. physical vapor deposition) von dünnen Schichten. Aufgrund der hohen Depositionsraten und der Möglichkeit der Beschichtung großflächiger Substrate bei geringen Betriebskosten ist die Magnetron-Kathodenzerstäubung für den industriellen Einsatz sehr gut geeignet. Als weitere Vorteile sind die niedrige Rauigkeit sowie hohe Homogenität und Dichte der Schichten bei guter Haftung auf dem Substrat anzuführen. Auch lassen sich sowohl Materialien mit sehr hohen Verdampfungstemperaturen als auch Verbindungen mit stark unterschiedlichen Dampfdrücken gleichzeitig zerstäuben.

In Abbildung 3.1 sind der schematische Aufbau einer planaren Magnetron-Kathode sowie Plasma und zu beschichtendes Substrat gezeigt. Das zu zerstäubende Material, welches auch als Target bezeichnet wird, dient gleichzeitig als Kathode und die Abschirmung als Anode. Zum Zünden des Plasmas kann das Prozessgas entweder mittels Gleichstrom (DC)- oder Radiofrequenz (RF)-Wechselfeld angeregt werden. Die ionisierten Gasatome (zumeist Ar) werden auf das Target beschleunigt und zerstäuben (engl. to sputter) die Targetoberfläche. Die gesputterten Spezies können daraufhin auf dem Substrat kondensieren und bilden die gewünschte Schicht. Die Targetspezies besitzen eine breite Energieverteilung im Bereich von 1-100 eV, welche jedoch durch Stöße der Teilchen vor Auftreffen auf dem Substrat abnehmen [98–100]. Die Anzahl der Stöße steigt mit größer werdendem Prozessdruck und Abstand zwischen Substrat und Target an, so dass für hohe Prozessdrücke und Sputterabstände die auf der Substratoberfläche auftreffenden Targetspezies eine geringe Energie aufweisen.

Durch den Einsatz von Permanentmagneten werden die im Plasma enthaltenen Elektronen in Zykloidenbahnen nahe der Targetoberfläche gelenkt. Dadurch nimmt



**Abbildung 3.1.:** Schematische Darstellung eines Planarmagnetrons mit dem Target gegenüberliegendem Substrat und dem dazwischenliegenden Plasma. Typische Prozessparameter wie Prozessdruck  $p$ , die Gasdichte  $N_{\text{gas}}$ , Dichte der Elektronen  $n_e$  und deren Energie  $T_e$  sind angegeben (nach [101]).

der Ionisierungsgrad der Gasspezies stark zu und die Schichtabscheidung kann bei deutlich geringeren Prozessgasdrücken aufrecht erhalten werden, was zu 1-2 Größenordnungen höheren Abtragraten verglichen mit einer Kathode ohne Magnetron führt [102]. Nachteilig jedoch ist ein inhomogener Abtrag der Targetoberfläche durch das lokal konzentrierte Plasma, was sich in Form eines Erosionsgrabens bemerkbar macht. Dies kann bei einem geringen Abstand zwischen Target und Substrat zu lateral inhomogenen Schichten führen.

Zusätzlich zu der Abscheidung von metallischen und oxidischen Schichten, ausgehend von entsprechenden Targets, bietet das reaktive Sputtern die Möglichkeit, Oxidschichten unter Verwendung von metallischen Targets abzuschleifen [103]. Hierbei wird, wie in Abschnitt 7.5 für die untersuchten  $\text{RuO}_2$ -Schichten beschrieben, ein  $\text{Ar}/\text{O}_2$  Gemisch als Prozessgas eingesetzt. Vereinfacht ausgedrückt liegt bei ausreichend hohem Sauerstoffgehalt im Prozessgas an der Oberfläche des Targets eine vollkommen oxidierte Metalloberfläche vor, deren Abtrag zu der Abscheidung des Metalloxids führt.

## 3.2. Steuerbare Dünnschichtvariablen für abstimmbare Mikrowellenbauteile

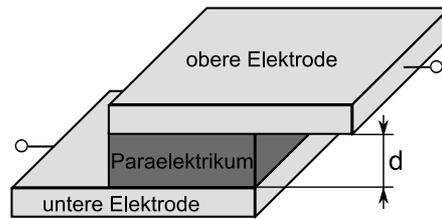
Der Nutzen von abstimmbaren Bauelementen für den Mikrowellenfrequenzbereich, basierend auf ferroelektrischen Materialien, ist seit über 40 Jahren bekannt [104]. Dessen ungeachtet kam aus vielerlei Gründen, welche in Bezug zu Bauteilelektronik als auch Materialtechnik stehen, erst in der letzten Dekade des vergangenen Jahrhunderts diesem Themenbereich vermehrt Aufmerksamkeit zu [7].

Steuerbare Kondensatoren basierend auf ferroelektrischen Materialien finden in abstimmbaren Filtern [1–3], Anpassnetzwerken [4–6] und Phasenschiebern [7–10] Verwendung.

### Untersuchte Materialsysteme

Als Ferroelektrikum in der paraelektrischen Phase wird hauptsächlich Bariumstrontiumtitanat in Variablen untersucht. Des Weiteren werden Materialien wie Kaliumtantalanatniobat  $\text{K}(\text{Ta},\text{Nb})\text{O}_3$  [105, 106], Silbertantalanatniobat  $\text{Ag}(\text{Ta},\text{Nb})\text{O}_3$  [107, 108], Natriumkaliumniobat  $(\text{Na},\text{K})\text{NbO}_3$  [109, 110] als auch Bleizirkonattitanat  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  [111, 112] erforscht. Bis heute wird jedoch der Großteil der Untersuchungen am Materialsystem BST durchgeführt. Neben reinem BST werden auch mit Fremdatomen dotiertes BST sowie Mischsysteme bestehend aus BST und geringe dielektrische Verluste aufweisenden Oxiden näherer Betrachtung unterzogen. Als Dotieratome finden unter anderem Lanthan [113], Magnesium [114], Nickel [115], Wolfram [116] oder auch Fe und F [88] Verwendung. In oxidischen Mischsystemen werden hauptsächlich Magnesiumoxid [117], Aluminiumoxid [118] und Siliziumoxid [119, 120] eingesetzt.

Sowohl in mit Fremdatomen dotiertem BST als auch in BST/Oxid-Mischsystemen kann in günstigen Fällen ein Absinken der Steuerbarkeit bei überproportionaler Reduzierung der dielektrischen Verluste und somit ein Anstieg des Materialqualitätsfaktors beobachtet werden. In letzter Zeit ziehen auch in geeignete Polymermatrizen eingebettete BST-Nanopulver Interesse auf sich [121]. Diese könnten in



**Abbildung 3.2.:** (links): Schematische Darstellung eines Varaktors in Parallelplattenkondensator-Geometrie mit unterer Elektrode, paraelektrischer Schicht und oberer Elektrode.

Zukunft durch Ihren möglichen Einsatz auf flexiblen Substraten und geringe Produktionskosten von Interesse sein, zeigen bis heute jedoch noch sehr geringe relative Permittivitäten und geringe Steuerbarkeiten.

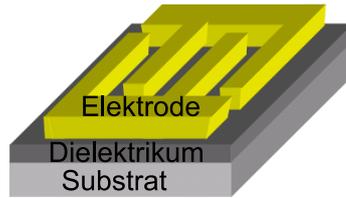
### Elektrodengeometrie

Für die Realisierung von Varaktoren, ausgehend von paraelektrischen Dünnschichten, bieten sich zwei grundsätzlich verschiedene Elektrodengeometrien an.

Durch Abscheiden einer paraelektrischen Schicht auf einer unteren Elektrode und anschließender Deposition einer oberen Elektrode auf dem Paraelektrikum können Varaktoren in *Parallelplattenkondensator* (PPK)-Geometrie angefertigt werden. Eine schematische Darstellung eines Varaktors in PPK-Geometrie ist in Abbildung 3.2 gezeigt.

PPK-Varaktoren zeichnen sich durch große realisierbare Kapazitäten sowie durch große anliegende Steuerfeldstärken bei kleinen Steuerspannungen aus, was durch den geringen einstellbaren Elektrodenabstand (Schichtdicke des Paraelektrikums) im Bereich einiger 100 nm bedingt ist. Wie in Abschnitt 5.5.3 gezeigt, weisen in PPK-Geometrie realisierte Varaktoren mit anlegendem Steuerfeld einsetzende akustische Resonanzen im GHz-Bereich auf. Diese führen zu einer schmalbandigen Beeinflussung der Bauteileigenschaften, bieten aber das Potential zukünftig für schaltbare Filter genutzt zu werden [122].

Der technologische Aufwand für die Fertigung von im GHz-Bereich verwendbaren Varaktoren ist durch die Notwendigkeit der Strukturierung von unterer Elektrode mittels z.B. Photolithographie und Liftoff, Strukturieren der BST-Schicht via Ionenätzen und anschließendes Aufbringen einer strukturierten oberen Elektrode, sehr



**Abbildung 3.3.:** Schematische Darstellung eines Varaktors in Interdigitalkondensator-Geometrie.

hoch [123]. Die Notwendigkeit von kleinen Strukturen ist durch die von der Kapazität des untersuchten Varaktors  $C$  und der Induktion der Zuleitungen  $L$  abhängige Lage der Resonanzfrequenz gegeben:

$$\omega_{\text{Res}} = \sqrt{C \cdot L} \quad (3.1)$$

Jedoch können mit geringem experimentellem Aufwand relativ einfache Varaktoren für die Charakterisierung bei vergleichsweise geringen Frequenzen bis hin in den unteren MHz-Bereich präpariert (siehe Abschnitt 4.3) und daraufhin die dielektrischen Eigenschaften der BST-Schichten optimiert werden.

Die Parallelplattenkondensator-Geometrie setzt zwei Ebenen von Elektroden voraus, welche zumindest für die Charakterisierung bei hohen Frequenzen sehr aufwendig zu präparieren sind. Jedoch können auch auf einer dielektrischen Schicht ohne untenliegender Elektrode Varaktoren durch Aufbringen von planaren Elektroden angefertigt werden, welche als Varaktoren in *Interdigitalkondensator* (IDK)-Geometrie bezeichnet werden. Eine schematische Darstellung eines IDK-Varaktors ist in Abbildung 3.3 gezeigt.

Die IDK-Varaktoren zeigen bedingt durch den verglichen mit PPK-Varaktoren deutlich größeren Elektrodenabstand von mehreren Mikrometern kleine Kapazitäten und geringe elektrische Felder, auch bei hohen Steuerspannungen, was ebenfalls zu kleineren Steuerbarkeiten führt. Jedoch ist die Realisierung von planaren Elektroden für industrielle Anwendungen weniger kostenintensiv. Die Präparation von IDK-Varaktoren erfordert eine Strukturierung der Elektroden mittels Photolithographie im Mikrometerbereich. Für Vorversuche bei kleinen Frequenzen ( $f \leq 1$  MHz) lassen sich keine einfachen Strukturen unter Verwendung von Schattenmasken präparieren.

### 3.3. Grundlagen der verwendeten Methoden

#### 3.3.1. Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) ist eine wichtige Methode zur Untersuchung der chemischen und elektronischen Eigenschaften von Oberflächen und Grenzflächen und basiert auf dem äußeren photoelektrischen Effekt. Wird ein Festkörper mit Photonen der Energie  $h\nu$  bestrahlt, so werden Photoelektronen der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  frei. Einstein konnte 1905 den Zusammenhang zwischen Energie der eingestrahnten Photonen und kinetischer Energie der Photoelektronen in Zusammenhang bringen [124]

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{B}} - \Phi_{\text{P}} \quad (3.2)$$

mit  $E_{\text{B}}$  der Bindungsenergie des angeregten Elektrons im Festkörper und  $\Phi_{\text{P}}$  der Austrittsarbeit der Festkörperoberfläche. Je nach Anregungsenergie wird zwischen Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie UPS ( $h\nu < 40 \text{ eV}$ ) und Röntgen (X-Ray)-Photoelektronenspektroskopie XPS ( $h\nu > 40 \text{ eV}$ ) unterschieden. Monochromatische Strahlung wird im Laborbetrieb für UPS mittels Gasentladungslampen und für XPS mittels Röntgenanoden erzeugt. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, Photoemission unter Verwendung von monochromatisierter Synchrotronstrahlung durchzuführen, bei der die Anregungsenergie durchgestimmt werden kann.

Mit der UPS können die Valenzelektronen von Festkörpern untersucht werden, während mit der XPS neben den Valenzelektronen auch die Rumpfelektronen von Festkörpern zugänglich sind. Die aus der Probe emittierten Photoelektronen werden mittels einer elektrostatischen Linsenoptik auf den Eintrittsspalt eines zumeist verwendeten Halbkugelanalysators fokussiert. Die Photoelektronen werden im Falle des für die Anfertigung dieser Arbeit verwendeten Fixed-Analyser-Transmission Modus auf eine konstante Energie abgebremst. Die Passenergie, die durch die Potentialdifferenz zwischen den beiden Hemisphären des Analysators festgelegt wird, definiert die Energieauflösung des Analysators. Nach Durchtritt durch den Analysator werden die Elektronen mittels eines Sekundärelektronenvervielfachers (Channeltron) detektiert. Die gemessene Intensität bildet die Zustandsdichte der Elektronen des Festkörpers ab. Inelastisch gestreute Photoelektronen als auch Sekundärelektronen tragen zum Untergrund bei, der durch geeignete Korrektur bei der Auswertung berücksichtigt wird.

Die zu untersuchende Probe und das Spektrometer stehen in elektrischem Kontakt, was, bei für gewöhnlich verschiedenen Austrittsarbeiten der Probe  $\Phi_P$  und des Spektrometers  $\Phi_{\text{Spec}}$ , zu einem Kontaktpotential  $\Phi_{\text{Spec}} - \Phi_P$  führt, so dass das Photoelektron auf dem Weg von der Probe zum Analysator entweder beschleunigt oder abgebremst wird. Die kinetische Energie des Photoelektrons auf dem Weg zur Spektrometer-Oberfläche ergibt sich somit zu:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B - \Phi_P - (\Phi_{\text{Spec}} - \Phi_P) = h\nu - E_B - \Phi_{\text{Spec}} \quad (3.3)$$

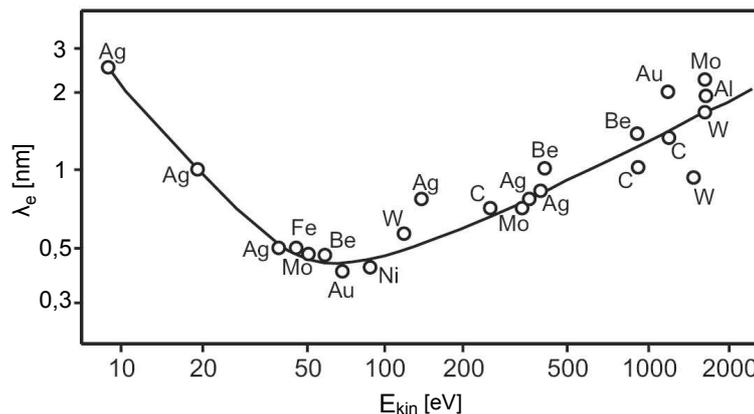
Demzufolge spielt die Austrittsarbeit der Probe keine Rolle bei der Bestimmung der Bindungsenergien der Probe. Die Austrittsarbeit des Spektrometers ist weitestgehend konstant. Die Bindungsenergieskala wird mittels der Messung der Fermikante von metallischen Proben kalibriert. Eine Bindungsenergie von 0 eV entspricht dann der Lage des Fermi-niveaus des Spektrometersystems.

### Oberflächenempfindlichkeit

Durch die geringe freie Weglänge der Photoelektronen im Festkörper ist die PES auf die Untersuchung der obersten Atomlagen begrenzt. Diese Einschränkung ist gleichzeitig eine der wichtigsten Merkmale der PES und macht sie in der Analyse von Oberflächen und Grenzflächen nahezu unersetzbar. Der Verlauf der mittleren freien Weglänge der Photoelektronen  $\lambda_e$  mit ihrer kinetischen Energie ist in Abbildung 3.4 gezeigt. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen besitzt bei etwa 50 eV kinetischer Energie ein Minimum von ungefähr 0,5 nm und ist in erster Näherung materialunabhängig.

### Bestimmung der Zusammensetzung

Die oberflächennahe Zusammensetzung kann mittels der Photoelektronenspektroskopie leicht aus den untergrundkorrigierten integralen Intensitäten der für die Elemente charakteristischen Emissionen bestimmt werden. Die Intensität einer Photoemissionlinie hängt unter anderem von geräte- und geometrieabhängigen Größen



**Abbildung 3.4.:** Mittlere freie Weglänge  $\lambda_e$  in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Photoelektronen aus [125]. Die freie Weglänge entspricht der Oberflächenempfindlichkeit.

ab, welche in einer Konstante zusammengefasst werden können. Somit ergibt sich für die Intensität der Photoemissionslinie eines Elementes folgende Abhängigkeit:

$$I_A \propto \sigma_A \int_z N_A(x, y, z) \exp\left(\frac{-z}{\lambda_e \cos\theta}\right) dz \quad (3.4)$$

$\sigma_A$  ist der Wirkungsquerschnitt der Photoionisation,  $N_A$  die Dichte der Atome eines Elementes,  $z$  die Koordinate senkrecht zur Oberfläche und  $\theta$  der Winkel zwischen der Probennormalen und dem Analysator.

Die im Rahmen dieser Arbeit mittels PES bestimmten Zusammensetzungen wurden unter Verwendung der vom Hersteller gegebenen Sensitivitätsfaktoren ermittelt, welche die in Gleichung 3.4 gegebenen Abhängigkeiten für die verschiedenen Elemente und die energieabhängige Empfindlichkeit des Spektrometers enthalten [126].

Für homogene Proben bestehend aus den Elementen A und B lässt sich die Zusammensetzung aus den jeweiligen Intensitäten und Sensitivitätsfaktoren  $S_A$  und  $S_B$  wie folgt bestimmen:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_A \cdot S_B}{I_B \cdot S_A} \quad (3.5)$$

Unter Verwendung der Sensitivitätsfaktoren wird von einem systematischen Fehler von bis zu 10-20% ausgegangen [126].

## Chemische Verschiebung

Zusätzlich zu der chemischen Zusammensetzung kann aus der genauen Lage der Bindungsenergie des Rumpfniveaus eines jeweiligen Elements auf dessen Bindungszustand geschlossen werden. Für verschiedene Verbindungen eines Elements variieren die Bindungsenergien teilweise um mehrere eV. Dies ist durch die Abhängigkeit der Lage der Bindungsenergie von der Elektronendichte des entsprechenden Atoms zu erklären. Wird die chemische Umgebung eines Atoms durch Einbringen von Nachbaratomen einer unterschiedlichen Elektronegativität verändert, so variiert auch die Elektronendichte am Ort des beobachteten Atomes und führt zu einer Verschiebung dessen Bindungsenergie. Dieser Effekt wird als chemische Verschiebung bezeichnet.

Zumeist ist davon auszugehen, dass mit ansteigender Elektronendichte am Ort eines Atomes dessen Bindungsenergie abnimmt. Demnach führt ein Ansteigen der Oxidationszahl eines Atoms zu einer Zunahme der Bindungsenergie. Einige Elemente zeigen eine gegensätzliche chemische Verschiebung, so dass im Allgemeinen auf tabellierte Werte zurückgegriffen wird (siehe z.B. [126]).

## Oberflächen-Rumpfniveaushift

Bei der Oberflächen-Rumpfniveaushift (SCLC, engl. surface core level shift) handelt es sich um eine Sonderform der chemischen Verschiebung, bei der Atome an der Oberfläche weniger Bindungspartner haben. Dies führt zu einer Verschiebung der Bindungsenergie der an der Oberfläche liegenden Atome. Für im Ultrahochvakuum präparierte metallische Ba-Filme wurde eine Aufspaltung sowohl der Ba  $4d_{5/2}$  als auch der Ba  $4d_{3/2}$ -Komponente um 0,48 eV gefunden [127]. Nach Adsorption von  $O_2$  und Absättigung der Ba-Atome an der Oberfläche ist die Oberflächen-Rumpfniveaushift nicht mehr zu beobachten.

Auch an den III-V Halbleiteroberflächen InP(110) [128], GaAs(110) und GaSb(110) [129] wurden SCLC von etwa 0,4-0,5 eV gefunden.

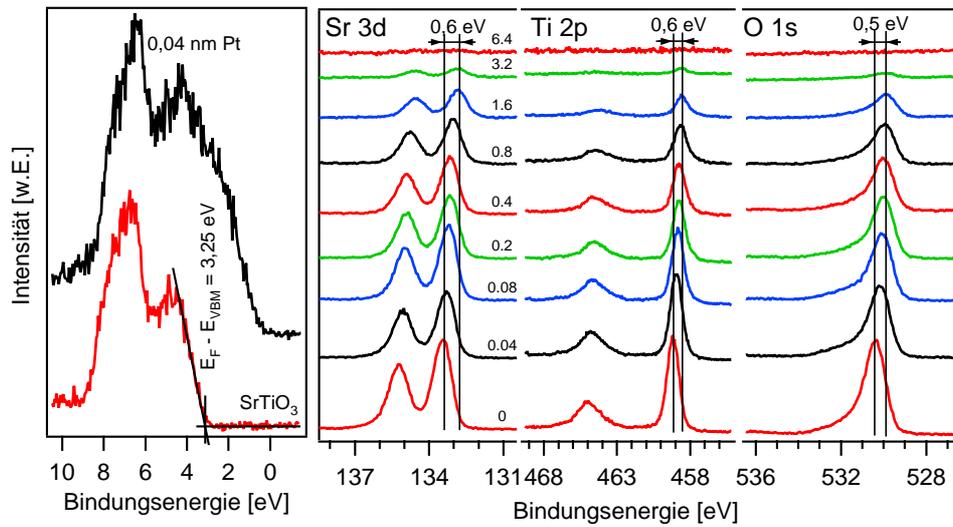
### Bestimmung der Barrierenhöhen

Die Photoelektronenspektroskopie erlaubt die Bestimmung der Schottky-Barrierrhöhe am Metall/Halbleiter-Kontakt. Grundlage hierfür ist die Möglichkeit, die Position der Fermienergie in der Bandlücke des Halbleiters nahe des Kontaktes mit Aufbringen eines Metalls beobachten zu können. Während im Inneren des Halbleiters die Position der Fermienergie durch die Dotierung bestimmt ist, sind die Kontakteigenschaften für die Lage der Fermienergie an der Oberfläche verantwortlich. Da die Austrittstiefe der Photoelektronen ( $< 2$  nm) viel kleiner ist als die Weite der Raumladungszone ( $\approx 100$  nm, siehe Abschätzung in Abschnitt 5.6.2), kann die mittels Photoelektronenspektroskopie beobachtete Position der Fermienergie der Oberfläche zugeordnet werden.

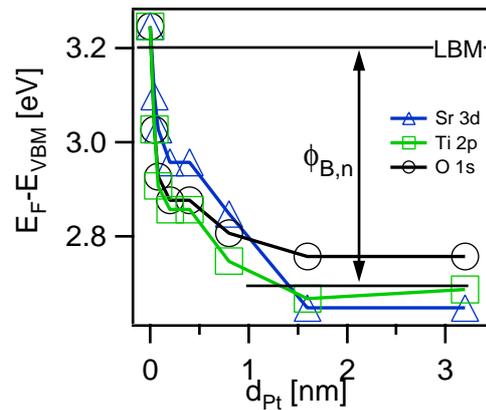
Wie in Abbildung 3.5 (links) dargestellt, kann Anhand des XP-Spektrums eines unbeschichteten SrTiO<sub>3</sub>-Substrates der Abstand der Fermienergie zum Valenzbandmaximum  $E_F - E_{VBM}$  bestimmt werden. Mit Aufbringen eines Metalls ist, wie am Beispiel von Pt gezeigt, die Position des Valenzbandmaximums des Halbleiters durch eine Überlagerung mit den Valenzbandzuständen des Metalls nicht mehr zugänglich. Da jedoch der Abstand zwischen dem Valenzbandmaximum und den Rumpfniveaus des Halbleiters für ein gegebenes Material konstant bleibt [130] und die Rumpfniveaus parallel mit einer Änderung des Fermienergie in der Bandlücke verschieben, kann die Position der Halbleiter-Rumpfniveaus für die Bestimmung der Barrierenhöhe herangezogen werden. Die Verschiebung der Rumpfniveaus um 0,5-0,6 eV zu kleineren Bindungsenergien ist in Abbildung 3.5 (rechts) zu erkennen.

In Abbildung 3.6 ist der aus der Position der Halbleiter-Rumpfniveaus bestimmte Verlauf der Fermienergie in der Bandlücke mit zunehmender Metallbedeckung gezeigt.  $E_F - E_{VBM}$  sinkt für kleine Metalldicken schnell ab und läuft für größere Schichtdicken in eine Sättigung, aus deren energetischer Lage die Schottkybarrierrhöhe für die Elektronen bestimmt werden kann. Die Schottky-Barrierrhöhe ergibt sich aus dem Abstand zwischen Leitungsbandminimum und Fermienergie an der Grenzfläche. Mit Wissen um die Bandlücke des Halbleiters kann die Barrierrhöhe für die Elektronen für die Sättigung von  $E_F - E_{VBM}$  wie folgt bestimmt werden:

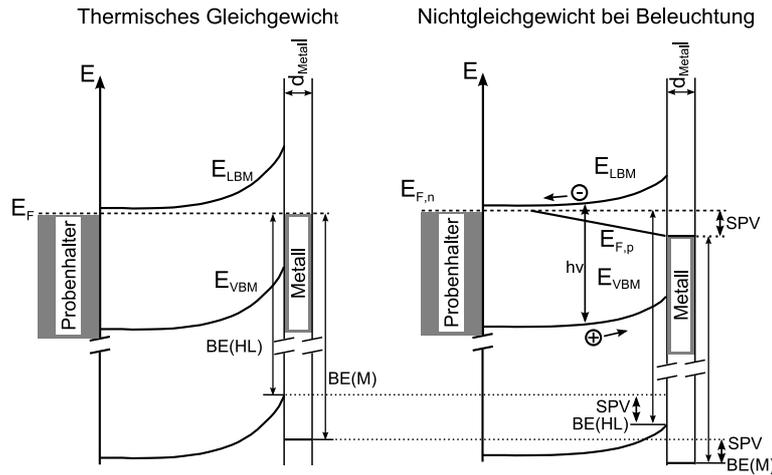
$$\phi_{B,n} = E_G - (E_F - E_{VBM}) \quad (3.6)$$



**Abbildung 3.5.:** (links) Valenzbandspektren eines unbeschichteten SrTiO<sub>3</sub> (001)-Einkristalles und nach Abscheiden von 0,04 nm Pt. (rechts) Verlauf der Substrat-Rumpfniveauspektren mit zunehmender Pt-Schichtdicke in nm.



**Abbildung 3.6.:** Aus den SrTiO<sub>3</sub>-Substratemissionen bestimmter Verlauf der Fermienergie in der Bandlücke mit zunehmender Metallschichtdicke.



**Abbildung 3.7.:** Banddiagramme eines unbeleuchteten Schottkykontaktes im thermodynamischen Gleichgewicht und bei Beleuchtung im Nichtgleichgewicht. Im ersten Falle stimmen die Fermienergie des auf den Halbleiter aufgetragenen Metalls und des Probenhalters überein. Bei Beleuchtung der Schottky-Diode werden Elektron-Loch-Paare erzeugt, die durch das elektrische Feld im Halbleiter getrennt werden, was zu einem Rückbiegen der Bänder führt. Stehen Oberfläche und Probenhalter nicht in elektrischem Kontakt, so führt dies zu einer Oberflächenphotospannung (SPV), welche zu einer parallelen Energieverschiebung aller Niveaus führt.

### Oberflächenphotospannung

Wird eine halbleitende Probe mit Licht größer der Bandlücke beleuchtet, so entstehen Elektronen-Loch-Paare. Hat sich eine Raumladungszone in der Probe aufgebaut, so werden die Ladungsträger durch das elektrische Feld getrennt. Sollte die auf den Halbleiter aufgetragene Metallschicht nicht in elektrischem Kontakt mit dem Probenhalter stehen, so kann sich eine Oberflächenphotospannung (SPV, engl. surface photo voltage) ausbilden, welche der offenen Klemmenspannung einer Solarzelle entspricht und zu einem Rückbiegen der Bänder führt. Somit werden alle Bindungsenergien des Substrats um den Betrag der Photospannung verschoben. Auch das Fermi-niveau des auf den Halbleiter aufgetragenen Metalls sowie dessen Rumpfniveaus sind um die Oberflächenphotospannung verschoben. Für das Ausbilden einer Oberflächenphotospannung ist nicht notwendigerweise eine weitere Lichtquelle notwendig, auch die für die Photoemission eingesetzte Anregungslichtquelle kann zu einer Ausbildung einer Photospannung führen [131]. In Abbildung 3.7 sind ein unbeleuchteter und ein beleuchteter Metall/Halbleiter-Kontakt mit Oberflächenphotospannung dargestellt.

### Abschätzung der Größe der Oberflächenphotospannung

Die sich am Metall/Halbleiter-Kontakt unter Beleuchtung der Anregungslichtquelle einstellende Photospannung muss bei der Bestimmung der Schottky-Barrierenhöhen berücksichtigt werden. Die Größe der Oberflächenphotospannung kann mit folgender Gleichung abgeschätzt werden [132]

$$SPV = \frac{k_B T}{q} \ln \left( \frac{j_{ph}}{j_0} + 1 \right) \quad (3.7)$$

mit  $k_B$  der Boltzmannkonstante,  $q$  der Elementarladung,  $j_{ph}$  dem Photostrom und

$$j_0 = A^* T^2 \exp \left( -\frac{\phi_B}{k_B T} \right) \quad (3.8)$$

dem Sättigungsstrom der Diode in Sperrrichtung und  $A^*$  der effektiven Richardsonkonstante.

Der Photonenfluss der verwendeten monochromatischen Al  $K_\alpha$ -Röntgenquelle liegt bei  $10^{11}$  Photonen pro Sekunde [133] und die beleuchtete Fläche entspricht  $2\text{-}4\text{ mm}^2$ . Unter Annahme, dass die mittlere Energie zur Erzeugung eines Elektronen-Loch-Paares dem Dreifachen der Bandlücke des Halbleiters entspricht [134], ergibt sich für eine Barrierenhöhe von  $0,6\text{ eV}$  eine vernachlässigbar kleine  $SPV = 20\text{ mV}$ . Für Barrierenhöhen von  $1,2$  bzw.  $1,3\text{ eV}$  können jedoch beträchtliche Oberflächenphotospannungen von  $0,6$  bzw.  $0,7\text{ V}$  auftreten.

#### 3.3.2. Weitere Messmethoden

##### Rutherfordrückstreuung

Die Rutherfordrückstreuungsspektrometrie, engl. Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), ist eine Ionenstrahlanalyse-methode, bei der zumeist Ionen niedriger Masse wie Wasserstoff oder Helium mit Energien von etwa  $0,5\text{-}4\text{ MeV}$  auf die zu untersuchende Probe beschleunigt und die Intensität und Energie der rückgestreuten Projektile unter einem Rückstreuwinkel  $\theta$  nahe  $180^\circ$  detektiert werden. Die Energie der rückgestreuten Projektile hängt von der Masse der Probenatome und Sondenionen als auch von der Lage der Atome in der Schicht ab, da die Projektile beim

Durchdringen der Probe einen Energieverlust erleiden. Demzufolge erlaubt die RBS eine tiefenabhängige Untersuchung der Zusammensetzung von Proben bis zu einer Tiefe von einigen 100 nm [135].

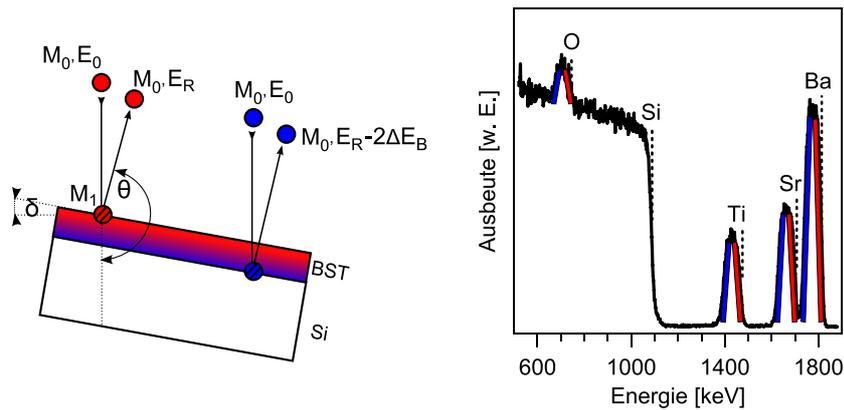
Die Energie des rückgestreuten Projektils  $E_R$  ergibt sich aus dem kinematischen Faktor  $K$ , welcher durch die Masse  $M_0$  und Energie  $E_0$  des einfallenden Ions und die Masse  $M_1$  des Probenatoms beziehungsweise Ions bestimmt ist:

$$K = \left( \frac{\sqrt{1 - \left(\frac{M_0}{M_1}\right)^2 \cdot \sin^2\theta} + \frac{M_0}{M_1} \cdot \cos\theta}{1 + \frac{M_0}{M_1}} \right) \quad (3.9)$$

$$E_R = K \cdot E_0 \quad (3.10)$$

Hierbei wird von einer wesentlich geringeren Bindungsenergie der Atome im zu untersuchenden Festkörper gegenüber der Energie des eintreffenden Ions sowie einem im Vergleich zum rückgestreuten Ion nahezu ruhenden Probenatom ausgegangen, was auch für die im Folgenden aufgeführte niederenergetische Ionenstreuung der Fall ist. Demzufolge ist die Behandlung des Stoßprozesses als klassischer elastischer Stoß möglich. Des Weiteren ist der Energieübertrag auf die Probenatome hier nicht weiter von Bedeutung und wird nicht näher betrachtet. In Abbildung 3.8 (links) sind für ein mit BST beschichtetes Si-Substrat schematisch der Stoßprozess an der BST-Oberfläche und an der Grenzfläche zum Si dargestellt und die Position im zugehörigen RB-Spektrum in Abbildung 3.8 (rechts) angedeutet.

Sondenionen, die an vergrabenen Atomen rückgestreut werden, verlieren beim Durchdringen der Probe durch inelastische Vorwärts-Streuprozesse zusätzliche Energie und sind im RB-Spektrum bei geringeren Energien anzutreffen, woraus die Tiefenempfindlichkeit der Methode resultiert. Die mit Hilfe von Gleichung 3.10 bestimmte Energie entspricht dem Energieverlust eines einzelnen Rückstreuprozesses und damit der höherenergetischen Kante des jeweiligen Elements. Die Breite der Elementsignale steht mit der Schichtdicke und zusätzlich mit dem Bremsvermögen des Materials [136], der Energie der Sondenionen als auch vom Winkel zwischen Probennormalen und Einfallswinkel der Projektile in Zusammenhang.



**Abbildung 3.8.:** (links) Schematische Darstellung des Rücksteuprozesses zwischen Sondenion der Masse  $M_0$  und Energie  $E_0$  sowie Probenatom der Masse  $M_1$  an der Oberfläche einer BST-Schicht und der Grenzfläche zum Si-Substrat. Die unter dem Rückstreuungswinkel  $\theta$  detektierte Energie  $E_R$  der rückgestreuten Ionen sinkt mit abnehmender Masse der Probenatome und zunehmender Tiefe in der Schicht ab. (rechts) RBS-Spektrum einer 100 nm dicken BST-Schicht abgeschieden auf Si, aufgenommen mit  $^4\text{He}^+$ -Ionen einer Energie von 2 MeV, einem Rückstreuungswinkel von  $171^\circ$  und einer Probenverkipfung  $\delta$  von  $10^\circ$ . Die mit Hilfe des kinematischen Faktors bestimmte Rückstreuenergie ist durch die bei hoher Energie liegende Kante des jeweiligen Elements gegeben. Die an der Grenzfläche zwischen BST und Si vorhandene  $\text{SiO}_2$ -Schicht wird hier der Einfachheit halber vernachlässigt.

Der vom Raumwinkel  $\Omega$  abhängige differentielle Wirkungsquerschnitt  $\sigma_Q$  für einen Streuprozess zwischen Sondenion und Probenatom ist wie folgt gegeben:

$$\frac{d\sigma_Q}{d\Omega} = \left( \frac{Z_0 Z_1 q^2}{8\pi\epsilon_0 E_0} \right)^2 \cdot \frac{\left( \sqrt{M_1^2 - M_0^2 \sin^2\theta} + M_1 \cos\theta \right)^2}{M_1 \sin^4\theta \sqrt{M_1^2 - M_0^2 \sin^2\theta}} \quad (3.11)$$

Hierbei sind  $Z_0$  und  $Z_1$  die Ordnungszahlen des eintreffenden Ions beziehungsweise des Probenatoms,  $q$  die Elementarladung und  $\Omega$  der Raumwinkel. Aus der  $Z_1^2$ -Abhängigkeit folgt, dass die RBS gut für die Untersuchung der Zusammensetzung von (mittel-)schweren Elementen geeignet ist. Neben der Kenntnis des Streuwinkels sowie der Massen und Kernladungen der am Streuprozess beteiligten Probenatome und Sondenionen sind keine weiteren Parameter für die Bestimmung des differentiellen Streuwinkels erforderlich. So ist die RBS zur absoluten Bestimmung der Zusammensetzung ohne Verwendung von Standards einsetzbar und zeigt dabei absolute Fehler von etwa 1%.

### Niederenergetische Ionenstreuung

Bei der niederenergetischen Ionenstreuung, auch Ionen-Streu-Spektrometrie (ISS) genannt, handelt es sich, wie auch bei der Rutherfordrückstreu-Spektrometrie, um eine Ionenstrahlanalyse-Methode. Als Sondenionen werden üblicherweise  $\text{He}^+$ ,  $\text{Ne}^+$  oder  $\text{Ar}^+$  mit kleinen Energien von 0,5-10 keV eingesetzt [137]. Anders als bei der RBS werden jedoch hauptsächlich an der Oberfläche gestreute Ionen detektiert. Ursächlich hierfür sind zum Einen die mit geringerer Energie stark ansteigende Abschirmwirkung der Probenatome bzw. Ionen [137], welche im Falle der RBS nur bei Channeling-Untersuchungen an einkristallinen Materialien von Interesse ist [138]. Zum Anderen werden im Unterschied zur RBS ein Großteil der Edelgasionen beim ersten Stoßprozess neutralisiert und können nicht mehr detektiert werden, so dass nahezu ausschließlich die oberste Atomlage analysiert wird. Die Energie der rückgestreuten Ionen kann analog zur RBS unter Verwendung von Gleichung 3.9 berechnet werden. Während die qualitative Untersuchung der Zusammensetzung von Oberflächen somit möglich ist, ist die quantitative Bestimmung der Komposition an der Oberfläche durch die Neutralisierung der Ionen an den Probenatomen erschwert. Die Neutralisation ist von Energie und Geometrie als auch von den am Streuprozess beteiligten Probenelementen abhängig, so dass aus der Intensität ohne das Wissen

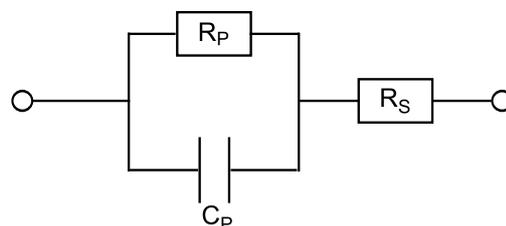
der Neutralisierungswahrscheinlichkeit die Zusammensetzung der Oberfläche nicht quantitativ erfasst werden kann.

### Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie, engl. Atomic Force Microscopy (AFM), ist eine 1986 von Binnig vorgestellte Rastersondenmikroskopiemethode, mit welcher die Topographie von leitfähigen als auch nichtleitenden Proben untersucht werden kann [139]. Hierzu wird eine an einem Cantilever befestigte Spitze mit Hilfe eines piezoelektrischen Rasterantriebes über die Probenoberfläche bewegt. Die Kraft zwischen Probe und Spitze wird durch Messung von Auslenkung und Torsion des Cantilevers mittels eines auf den Cantilever fokussierten Lasers und einer segmentierten Photodiode gemessen. Wird die Kraft zwischen Spitze und Probe während des Ab tastens der Oberfläche konstant belassen, so kann im sogenannten Kontaktmodus aus dem sich einstellenden Abstand zwischen Spitze und Probe auf die Oberflächenbeschaffenheit geschlossen werden.

### Dielektrische Messungen

Die dielektrischen Eigenschaften der untersuchten BST-Schichten werden aus der Messung der Impedanz der Varaktoren unter Berücksichtigung eines Ersatzschaltbildes, wie in Abbildung 3.9 gezeigt, ermittelt. Der Parallelwiderstand  $R_P$  symbolisiert hierbei die dielektrischen Verluste und der Serienwiderstand  $R_S$  die metallischen Verluste in den Elektroden.



**Abbildung 3.9.:** Zur Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften benutztes Ersatzschaltbild.  $C_P$  und  $R_P$  beschreiben einen verlustbehafteten Kondensator,  $R_S$  die metallischen Verluste in den Elektroden. Letztere können bei Frequenzen  $\leq 1$  MHz vernachlässigt werden.

Durch  $\tan\delta_{\text{BST}} \gg \omega C_P R_S$  (siehe Gleichung 2.18) kann  $\tan\delta_{\text{Bauteil}} = \tan\delta_{\text{BST}}$  für Messungen bis 1 MHz gesetzt werden. Für die Charakterisierung im GHz-Bereich werden die Impedanzen aus Streuparameter-Messungen extrahiert [14, 122, 140]. Hierbei ist das komplette in Abbildung 3.9 gezeigte Ersatzschaltbild für die Modellierung und Extraktion der dielektrischen Eigenschaften zu berücksichtigen.

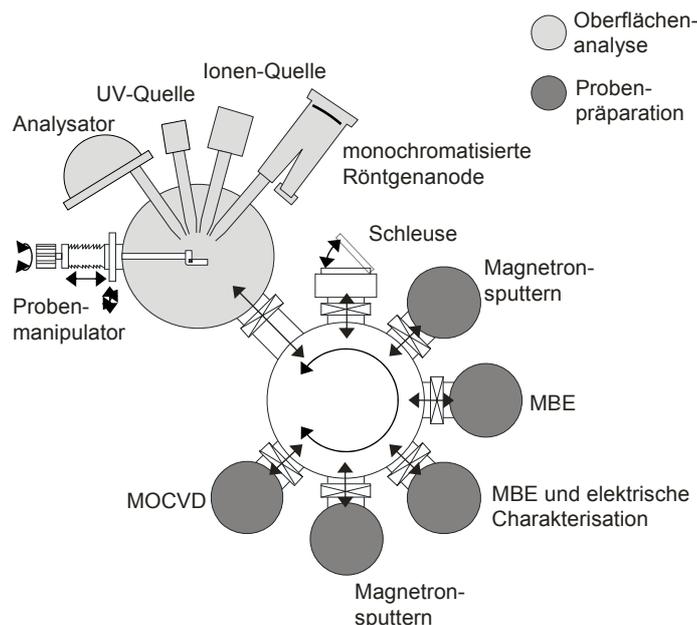
## 4. Experimentelle Durchführung

### 4.1. Integration von Probenpräparation und Analyse

Die Untersuchung der elektronischen Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften macht den Einsatz von integrierten UHV-Systemen unabdingbar, in denen Probenpräparation und Analyse vereint sind. Diese Systeme garantieren, während der teilweise mehrere Stunden andauernden Experimente, weitgehend von Kontaminationen aus dem Restgas freie Oberflächen. Dies ist notwendig, da selbst Kontaminationen im Submonolagenbereich zur Ausbildung einer Bandverbiegung im Halbleiter führen können [132].

Der Großteil der Experimente wurde an dem integrierten Präparations- und Analysesystem **DAISY-MAT** (**DA**rmstädter **I**ntegriertes **S**ystem für **MA**terialforschung) durchgeführt. Es besteht aus einer Analysenkammer, die über eine zentrale Transferkammer mit mehreren Präparationskammern verbunden ist. Eine schematische Darstellung des Systems ist in Abbildung 4.1 gezeigt.

Bei der Analyse kammer handelt es sich um ein *PHI 5700* Multitechnik-Oberflächenanalysesystem der Firma *Physical Electronics*, welches sowohl als Photoelektronenspektrometer als auch für Ionenstreuexperimente einsetzbar ist. Als Strahlungsquelle für die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) stand eine Magnesium/Aluminium-Röntgendualanode und eine Aluminiumröntgenanode mit Monochromator zur Verfügung. Die Anregungsenergien der Röntgenanoden sind 1253,6 eV ( $\text{Mg K}_\alpha$ ) und 1486,6 eV ( $\text{Al K}_\alpha$ ). Die monochromatisierte Röntgenstrahlung weist eine geringere Linienbreite (0,4 eV) gegenüber der unmonochromatisierten Strahlung auf (0,8 eV). Zudem entfallen auch Nebenlinien geringerer Intensität, die zu Satelliten im Spektrum führen. Für die Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) stand eine Helium-Gasentladungslampe mit Anregungsenergien von

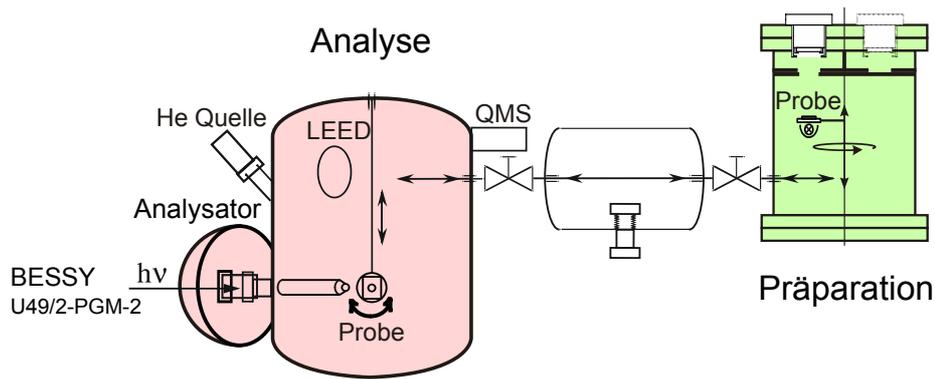


**Abbildung 4.1.:** Schematische Darstellung des integrierten Systems DAISY-MAT.

21,22 eV (HeI) und 40,86 eV (HeII) bereit. Die Photoelektronen werden mittels eines Concentric Hemispherical Analysers detektiert. Die XPS-Untersuchungen wurden (wenn nicht anders beschrieben) bei einem Winkel von  $45^\circ$  zwischen Probennormale und Detektor aufgenommen, während die UPS-Messungen in Normalemission mit einer Biasspannung von 1,5 V durchgeführt wurden.

Die, auch für Sputtertiefenprofile benutzte, Ionenquelle erlaubt die Untersuchung der Oberflächenzusammensetzung mittels Ionenstreu-spektrometrie. Als Primärionen können  $^3\text{He}^+$ ,  $^{20}\text{He}^+$  und  $^{40}\text{Ar}^+$  eingesetzt werden. Der Rückstreuwinkel zwischen Ionenquelle und Analysator ist bei  $135^\circ$  festgelegt und der Winkel zwischen Ionenquelle und Probennormale beträgt  $40^\circ$ .

Zusätzlich zu den Experimenten am DAISY-MAT wurde das **SoLiAS**-(**S**olid **L**iquid **A**nalysis **S**ystem) am Synchrotron Bessy II in Berlin für die spektroskopischen Untersuchungen mit variabler Anregungsenergie eingesetzt. Am verwendeten Strahlrohr U49/2-PGM-2 stehen Anregungsenergien von 80-1500 eV zur Verfügung. Die Detektion der Photoelektronen geschah mit einem *Phoibos 150* Analysator der Firma *Specs*.



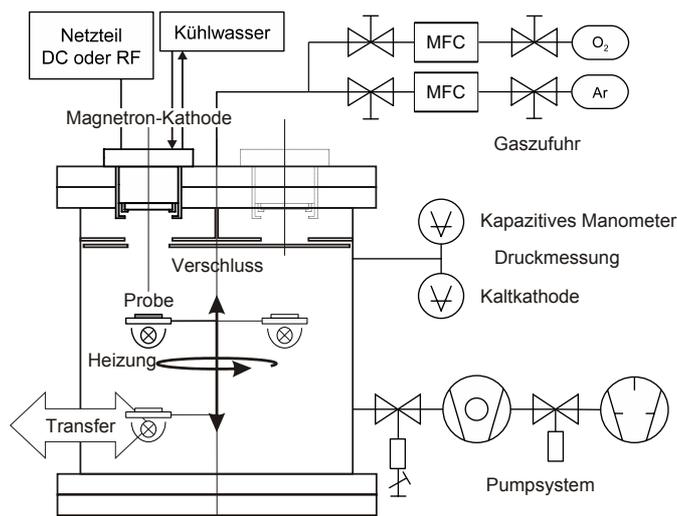
**Abbildung 4.2.:** Schematische Darstellung des SoLiAS samt angefügter Depositionskammer des DAISY-MAT.

Für die Probenpräparation wurde eine Sputterdepositions-kammer des DAISY-MAT an das SoLiAS angefügt. In Abbildung 4.2 sind der verwendete Teil des SoLiAS sowie die angeflanschte Depositionskammer schematisch dargestellt.

Die Bindungsenergiekalibration an beiden Systemen erfolgte mittels Messung der charakteristischen Emissionen sowie der Fermikante von sauberen Metallproben. Die im Laufe dieser Arbeit aufgenommenen Photoelektronenspektren wurden *in-situ*, also ohne Bruch des Vakuums zwischen Präparation und Analyse, aufgenommen. Aufgrund des geringen Basisdrucks der beiden verwendeten UHV-Systeme ( $p_{\text{Res}} \leq 10^{-7}$  Pa) können Verunreinigung durch Kontaminationen weitgehend ausgeschlossen werden.

## 4.2. Sputterdepositions-kammer

Die für die Anfertigung dieser Arbeit verwendete Sputterdepositions-kammer kann mit vier senkrecht nach unten gerichteten Magnetronkathoden des Typs *ION'X-2UHV* der Firma *Thin Film Consulting* bestückt werden. Die nicht benutzten Kathoden wurden mittels eines drehbaren Verschlusses abgedeckt, um diese vor Querkontamination zu schützen. Die Depositionskammer ist in Abbildung 4.3 gezeigt. Unter Verwendung des Manipulators konnte die Probe unter die jeweilige Kathode gedreht und der Abstand zwischen Target und Substrat eingestellt werden. Eine, unterhalb des Probenträgers angebrachte, Halogenlampe diente, in Verbindung mit einem Tantalblech, welches das Licht auf den Probenträger reflektiert, als Strahlungsheizung. Die Substrattemperatur wurde unter Zuhilfenahme einer nach jeder



**Abbildung 4.3.:** Schematische Darstellung der für die Präparation der BST-Dünnschichten verwendeten Depositionskammer.

Heizungsmodifikation neu erstellten Kalibrationskurve mittels des Heizstroms eingestellt. Die Aufnahme des Probenträgers ist von der Depositionskammer elektrisch getrennt, so dass eine Biasspannung angelegt werden kann. Alle im Verlauf dieser Arbeit abgeschiedenen Schichten wurden mit geerdetem Probenträger abgeschieden.

Die Prozessgaszufuhr in die Kammer erfolgte unter Verwendung von Massenflussreglern (MFC). Es standen die Gase Argon (5N), Sauerstoff (4,8N) und ein Argon/Sauerstoffgemisch zur Verfügung, welches im Laufe dieser Arbeit jedoch nicht benutzt wurde. Da die Massenflussregler nicht UHV-dicht sind ist jeweils zwischen Massenflussregler und Depositionskammer ein UHV-taugliches Faltenbalgventil angebracht. Der Arbeitsdruck wurde bei vorgegebenem Gesamtfluss durch Einstellen des Pumpquerschnitts eingestellt. Zur Bestimmung des Arbeitsdrucks wurde eine kapazitive Messröhre eingesetzt, der Druck des Restgases mittels einer Kaltkathode bestimmt.

## 4.3. Probenpräparation

### Substrate

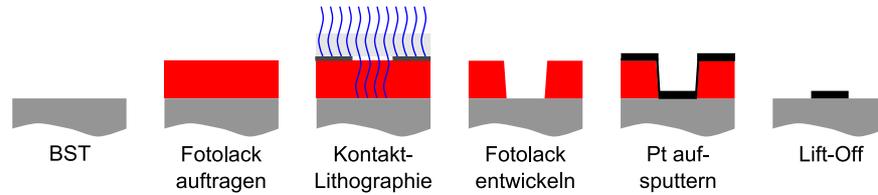
Als Substrate kamen hauptsächlich platinbeschichtete Siliziumwafer (Schichtabfolge: Si/SiO<sub>2</sub> (300nm)/TiO<sub>2</sub> (20nm)/Pt (111) (150nm)) der Firma *Inostek* wie auch 0,05 wt % Niob-dotierte SrTiO<sub>3</sub> (001)-Einkristalle der Firma *Crystec* mit Dimensionen von 10×5×1 mm<sup>3</sup> zum Einsatz. Die Substratreinigung geschah mittels Abspülen der Probenoberfläche mit Isopropanol und anschließendem Abblasen mit Stickstoff. Anders als die Oberflächen der *in-situ* abgeschiedenen Schichten weisen die Oberflächen eingeschleuster Substrate Kontaminationen auf. Diese wurden durch Heizen in Sauerstoff bei Temperaturen  $\geq 400$  °C entfernt, was anhand des Fehlens der C 1s Emission im XP-Übersichtsspektrum sichergestellt wurde.

### Bariumstrontiumtitanat-Schichtpräparation

Die Bariumstrontiumtitanat (BST)-Dünnschichten wurden mittels RF-Magnetronkathodenzerstäubung (Sputterns) von keramischen Targets der Firma *Williams* einer Reinheit von 99,9% mit einer RF-Leistung von  $P = 50$  W und einer Substrattemperatur von weitgehend  $T = 650$  °C abgeschieden. Hierbei wurde der Abstand von Target zu Substrat von  $d_{ST} = 5 - 10$  cm, der Arbeitsdruck von  $p = 0,5 - 5$  Pa und der Anteil von Sauerstoff im Prozessgas von  $x_{O_2} = 1 - 25$  % variiert. Eine Auflistung einiger ausgesuchter BST-Schichten ist in Tabelle 5.1 gezeigt. Wenn nicht anders angegeben wurde ein Sputtertarget mit einem Ba/Sr-Verhältnis von 60/40 Atomprozent eingesetzt. Alle untersuchten BST-Schichten wurden unter Verwendung der selben Magnetronsputterkathode abgeschieden, um einen möglichen Einfluß verschieden starker Magnetrons auf die Eigenschaften der BST-Schichten ausschließen zu können.

### Präparation der Elektroden

Die oberen Platinelektroden wurden mittels RF-Magnetronspattern auf die BST-Schichten aufgebracht. Für die temperaturabhängigen dielektrischen Messungen fanden unter Verwendung von Schattenmasken aufgebrachte Pt-Elektroden eines

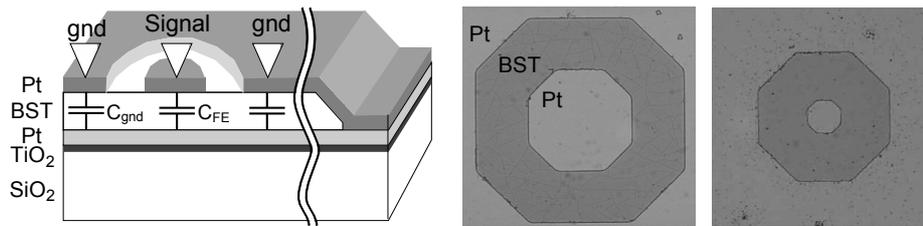


**Abbildung 4.4.:** Schematische Darstellung der Strukturierung der Pt-Elektroden mittels Photolithographie und Lift-Off. Auf die BST-Schicht wird ein Photolack aufgetragen, mittels einer Photomaske beleuchtet und entwickelt. Pt wird aufgesputtert, die Probe anschließend in ein Acetonbad gelegt, in welchem sich der verbleibende Photolack samt der darauf abgeschiedenen Pt-Schicht ablöst.

Durchmessers von  $600\ \mu\text{m}$  Verwendung. Für Vorversuche wurden Pt-Elektroden eines Durchmessers von  $200\ \mu\text{m}$  aufgebracht und die Oberfläche der BST-Dünnschichten vor Deposition der Pt-Elektrode für 30 min bei  $400\ ^\circ\text{C}$  in  $0,05\ \text{Pa O}_2$  geheizt, um an der Oberfläche adsorbierte Verunreinigungen vor Abscheiden des Platins zu entfernen.

Für die Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften bei 1 MHz und im GHz-Bereich wurden mittels Photolithographie und Lift-Off (siehe Abbildung 4.4) strukturierte Pt-Elektroden eingesetzt. Dies ist insbesondere für die Charakterisierung im GHz-Bereich notwendig, um Varaktoren mit kleiner Kapazität und kurzen Zuleitungen präparieren zu können (siehe Abschnitt 3.2). Um die, im GHz-Bereich erhaltenen, Ergebnisse mit den Messungen bei 1 MHz vergleichen zu können wurden letztere ebenfalls an mittels Photolithographie und Lift-Off präparierten Varaktoren durchgeführt. Anders als bei Verwendung von Schattenmasken konnten die mit Fotolack beschichteten BST-Dünnschichten vor Aufbringen der Pt-Elektrode nicht in Sauerstoff geheizt werden, da sonst der Fotolack degradiert wäre.

Bei der Präparation der Varaktoren wurde auf eine zeitaufwendige Strukturierung der BST-Schicht mittels Ionenätzen verzichtet, welche zu einer Änderung der BST-Schichteigenschaften durch thermische und mechanische Belastung während des Strukturierungsprozesses führen kann. Für die schnelle dielektrische Charakterisierung ohne weitere Beeinflussung der BST-Schicht durch Ionenätzen wurde in Zusammenarbeit mit der Fachgruppe Hochfrequenztechnik die in Abbildung 4.5 schematisch gezeigte Teststruktur entwickelt.



**Abbildung 4.5.:** (links): Schematische Darstellung der bei 1 MHz und im GHz-Bereich untersuchten Varaktoren sowie Bilder der bei 1 MHz (mitte) und im GHz-Bereich (rechts) eingesetzten Varaktoren. Der Durchmesser der mittleren und der Abstand zwischen äußerer und innerer Elektrode betragen 78 und 42  $\mu\text{m}$  (1 MHz) bzw. 26 und 41  $\mu\text{m}$  (GHz).

Die Teststruktur wurde mittels „Ground-Signal-Ground“-Messspitzen kontaktiert, wobei die Kapazitäten  $C_{\text{gnd}}$  und  $C_{\text{FE}}$  in Reihe geschaltet sind. Aufgrund der wesentlich größeren Elektrodenfläche und Kapazität von  $C_{\text{gnd}}$  verglichen mit  $C_{\text{FE}}$  kann  $C_{\text{gnd}}$  bei einer Reihenschaltung vernachlässigt und aus der gemessenen Impedanz auf die Kapazität von  $C_{\text{FE}}$  geschlossen werden. Das Anlegen einer Steuerspannung an die Kapazität  $C_{\text{FE}}$  ist durch den Kurzschluss zwischen der oberen und unteren Elektrode am Rand der Teststruktur möglich.

### Abscheidung der Elektrodenmaterialien für die Untersuchung der Grenzflächeneigenschaften

Die für Grenzflächenexperimente genutzten Metalle Kupfer und Gold wurden mit Hilfe von in der Arbeitsgruppe Oberflächenforschung entwickelten Effusionszellen thermisch verdampft.

Das Metall Platin ließ sich aufgrund seines hohen Schmelzpunktes mit selbigen Effusionszellen nicht abscheiden, so dass die Deposition mittels DC-Magnetronkathodenzerstäubung mit  $P = 5 \text{ W}$ ,  $p = 0,5 \text{ Pa}$  und  $d_{\text{ST}} = 10 \text{ cm}$  mit reinem Ar bei Raumtemperatur durchgeführt wurde.

$\text{RuO}_2$  wurde mittels reaktivem DC-Sputtern ausgehend von metallischem Ru mit  $P = 50 \text{ W}$ ,  $p = 1 \text{ Pa}$ ,  $x_{\text{O}_2} = 15 \%$ ,  $d_{\text{ST}} = 10 \text{ cm}$  bei Raumtemperatur aufgebracht.

## 4.4. Weitere Messaufbauten

### Rasterelektronenmikroskopie

Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung erfolgte mit einem hochauflösenden *Philips XL 30 FEG* Rasterelektronenmikroskop mit Feldemissionskathode. Die zu analysierenden BST-Dünnschichten sind nicht leitfähig und mussten daher mit dünnen, aufgesputterten Au-Filmen leitfähig beschichtet werden.

### Rasterkraftmikroskopie

Die Charakterisierung der Morphologie der BST-Schichten erfolgte mit einem *ThermoMicroscopes Autoprobe CP research* Rasterkraftmikroskop im Kontaktmodus, während die Oberfläche der unbeschichteten und mit Pt bedeckten SrTiO<sub>3</sub> (001)-Einkristalle und des Pt-Substrates mit einem *Asylum Research MFP-3D* im Kontaktmodus analysiert wurde.

### Röntgendiffraktometrie

Die Untersuchung der Struktur der dünnen Schichten fand an einem *Siemens D 5000* Diffraktometer in Bragg-Brentano-Geometrie statt. Als Röntgenanode wurde eine Cu-Anode benutzt und mit einem Graphit-Sekundärmonochromator die Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung diskriminiert. Als Detektor fand ein Szintillationszähler Verwendung. Die Lage der Reflexe wurde mit dem *DIFFRAC<sup>plus</sup> EVA*-Programm der Firma *Bruker AXS* ausgewertet.

### Rutherforddrückstreu-spektrometrie

Die RBS-Messungen fanden am Institut für Kernphysik in Frankfurt am Main mit <sup>4</sup>He<sup>+</sup>-Ionen einer Energie von 2 MeV statt. Die Probennormale war um 10° gegenüber dem einfallenden Ionenstrahl verkippt und die Ionen wurden unter einem Rückstreuwinkel von 171° detektiert.

### Messung der Impedanzen und der Leckströme

Die dielektrische Untersuchung bei 1 MHz und im GHz-Bereich fand in Zusammenarbeit mit dem Fachgebiet Mikrowellentechnik an der TU Darmstadt statt. Für die dielektrische Charakterisierung bei 1 MHz wurde ein *HP 4279A* Impedanzmeter benutzt, welches direkt mit dem verlustbehafteten Ersatzschaltbild eines Kondensators ( $C_P \parallel R_P$ ) die Extraktion der dielektrischen Eigenschaften ermöglicht.

Die Charakterisierung der dielektrischen Eigenschaften im GHz-Bereich fand unter Verwendung eines *Anritsu VNA 37979C* Netzwerkanalysators mit Hilfe eines temperaturkontrollierten On-Wafer-Messplatzes bei 20 °C statt. Aus Reflektionsmessungen wurden die Streuparameter des Bauelements bestimmt und weitergehend die Impedanzen extrahiert.

Die dielektrischen Vorversuche bei 100 kHz sowie die temperaturabhängigen dielektrischen Messungen wurden am Institut für Festkörperchemie in Bordeaux mit Hilfe eines *HP 4194A* Impedanzspektrometers unter Verwendung des vorher beschriebenen Ersatzschaltbildes ( $C_P \parallel R_P$ ) bestimmt. Die temperaturabhängigen Messungen fanden in einer Ar-gefüllten Messzelle statt. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines mit der Probe in thermischem Kontakt stehenden Pt-Widerstands gemessen und eine Heizrate von 1 K/min mittels eines *Lake Shore DRC93CA* Temperaturreglers eingestellt.

Die Charakterisierung der Leckströme fand ebenfalls in Zusammenarbeit mit dem Fachgebiet Mikrowellentechnik statt. Hierbei wurde ein *Keithley 2602 Sourceme-ter* mit einer Genauigkeit  $< 1\text{nA}$  eingesetzt, um die Leckströme der Pt/BST/Pt-Varaktoren zwischen  $\pm 20\text{ V}$  zu untersuchen.



## **Teil II.**

### **Ergebnisse und Auswertung**



## 5. Eigenschaften der (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>-Schichten

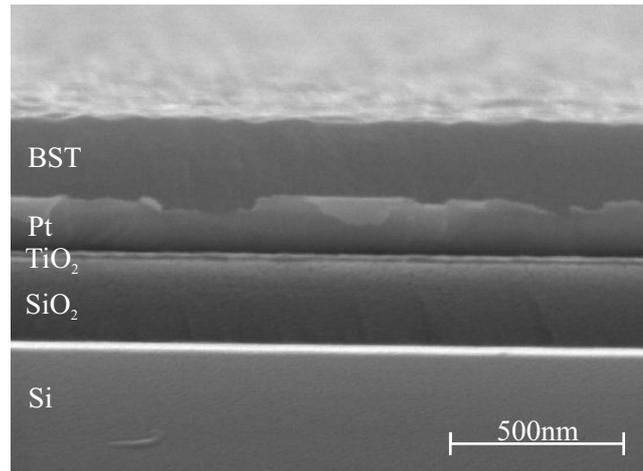
Im diesem Kapitel wird auf den Einfluß der Depositionsparameter auf die Eigenschaften der abgeschiedenen BST-Schichten wie Morphologie, Zusammensetzung und Struktur sowie deren (di)elektrischen Eigenschaften eingegangen. Hierbei fand unter anderem der Abstand zwischen Substrat und Target während des Sputtervorganges Beachtung. Es wurde aber auch die Abhängigkeit von Substrattemperatur und Prozessdruck betrachtet. Die verwendeten Abscheideparameter sowie Schichtdicken  $d$  und Depositionsraten  $R$  sind in Tabelle 5.1 aufgelistet.

### 5.1. Depositionsraten

Zunächst ist eine starke Abhängigkeit der Depositionsrate vom Sputterabstand  $d_{\text{ST}}$  zu erkennen. Unter Verwendung einer Substrattemperatur  $T_{\text{sub}}$  von 650 °C, eines Prozessdruckes  $p$  von 5 Pa und eines Ar/O<sub>2</sub>-Verhältnisses von 99/1 sinkt die Depositionsrate von  $\approx 7$  nm/min bei  $d_{\text{ST}} = 5$  cm auf  $\approx 0,85$  nm/min bei  $d_{\text{ST}} = 10$  cm ab. Die Verringerung der Rate um etwa den Faktor 8 ist doppelt so hoch wie nach der  $1/r^2$ -Abhängigkeit des Kosinusgesetzes (gültig für die Deposition mittels Effusionszellen [141]) mit Verdoppeln des Depositionsabstands erwartet. Bei kleinem Prozessdruck  $p$  und -Abstand  $d_{\text{ST}}$  treffen die Targetatome ohne weitere Stöße auf dem Substrat auf, weswegen sie auch als ballistische Teilchen bezeichnet werden. Bei ansteigendem  $p \cdot d_{\text{ST}}$  kollidieren die Targetatome zunehmend unter Energieverlust mit Prozessgasatomen und können nur teilweise zur Substratoberfläche diffundieren [142, 143]. Bei dem verwendeten, für die Sputterdeposition, hohen Prozessdruck von  $p = 5$  Pa werden mit Zunahme des Sputterabstands mehr Targetatome am Prozessgas gestreut, was die starke Abnahme der Depositionsrate erklärt. In der Literatur wird auch eine Abhängigkeit der Depositionsrate von der Breite des Sputtergrabens (engl. racetrack) für Targetdurchmesser im Bereich des Sputterabstands diskutiert [143].

**Tabelle 5.1.:** Übersicht über die bei der Abscheidung von BST-Proben verwendeten Depositionsparameter wie Substrattemperatur  $T_{\text{sub}}$ , Abstand von Substrat zu Target  $d_{\text{ST}}$ , Prozessdruck  $p$ , Sauerstoffanteil im Prozessgas  $x_{\text{O}_2}$  und Depositionszeit  $t$ . Bei der Präparation aller angegebenen Proben wurde eine RF-Leistung von 50 W gewählt und als Targetmaterial Ba<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>TiO<sub>3</sub> verwendet. Des Weiteren sind mittels UV-Ellipsometrie bestimmte Schichtdicken  $d$  und aus Depositionszeit und Schichtdicke resultierende Depositionsraten  $R$  angegeben. Für die Proben BST100-BST102 und BST118-BST122 sind die aus AFM-Messungen gewonnenen lateralen Korngrößen und mittlere quadratische Rauigkeiten  $D_{\text{L}}$  und  $R_{\text{rms}}$  angefügt.

Probe	$T_{\text{sub}}$ [°C]	$d_{\text{ST}}$ [cm]	$p$ [Pa]	$x_{\text{O}_2}$ [%]	$t$ [min]	$d$ [nm]	$R$ [nm/min]	$D_{\text{L}}$ [nm]	$R_{\text{rms}}$ [nm]
BSTPt01	600	5	5	1	60	410	6,8		
BSTPt03	600	5	5	1	70	400	5,7		
BSTPt05	650	5	5	1	71	490	6,9		
BSTPt06	650	5	5	10	86	580	6,7		
BSTPt07	650	5	5	25	100	575	5,8		
BSTPt08	650	10	5	1	430	360	0,84		
BSTPt09	650	10	5	10	550	350	0,64		
BSTPt11	650	5	5	1	60				
BSTPt12	650	5	2,5	1	55				
BSTPt13	650	5	1	1	49				
BSTPt14	650	5	0,5	1	42	332	8		
BST100	200	5	5	1	25	200	8,2	-	1,3
BST103	300	5	5	1	30	245	8,2	-	1,9
BST101	400	5	5	1	28	210	7,5	150	1,4
BST102	500	5	5	1	35	242	6,9	167	1,4
BST122	650	5	5	1	40	280	7	190	1,7
BST121	650	6,3	5	1	65	290	4,5	190	1,8
BST118	650	7,5	5	1	140	330	2,4	213	2,5
BST119	650	8,8	5	1	240	340	1,4	135	3,8
BST120	650	10	5	1	390	330	0,85	108	4,5

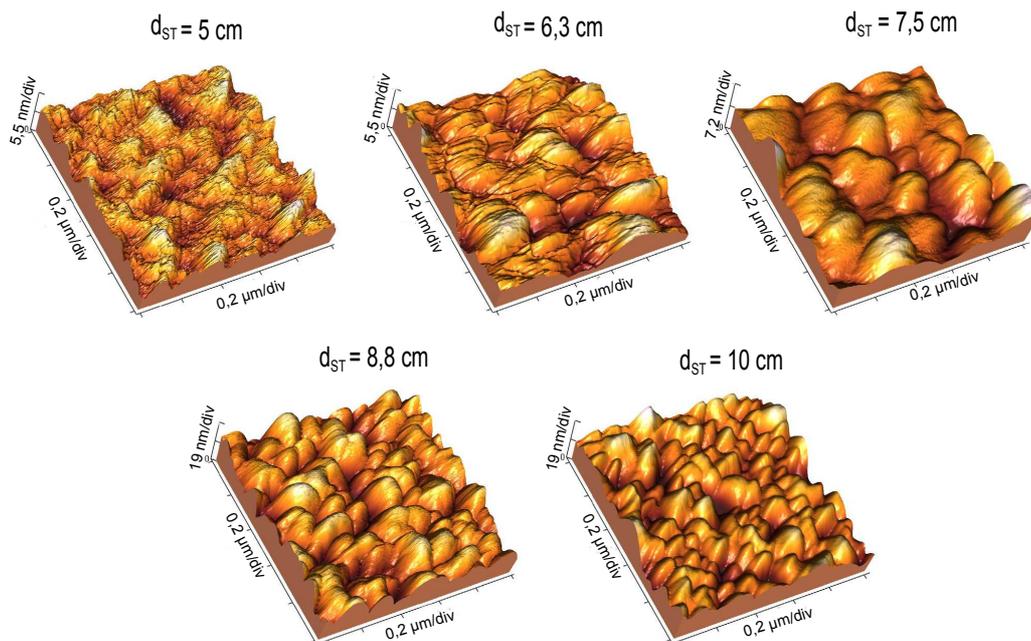


**Abbildung 5.1.:** Mittels eines hochauflösenden Rasterelektronenmikroskops aufgenommener Querschnitt eines Si/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Pt(111)/BST- Schichtsystems, präpariert bei  $d_{ST} = 8,8$  cm,  $T_{sub} = 650$  °C,  $p = 5$  Pa und  $x_{O_2} = 1\%$ .

Mit ansteigendem Sauerstoffgehalt im Plasma  $x_{O_2}$  von 1 % auf 25 % sinkt die Rate bei  $T_{sub} = 650$  °C,  $p = 5$  Pa und  $d_{ST} = 5$  cm von  $\approx 6,9$  nm/min auf 5,8 nm/min ab, was auf eine geringere Abtragarate des Targets durch den leichteren Sauerstoff während des Sputterprozesses zurückzuführen ist [144]. Mit zunehmender Substrattemperatur von 200 °C auf 650 °C bei  $p = 5$  Pa und  $d_{ST} = 5$  cm ist eine geringe Abnahme der Depositionsrate von  $\approx 8,2$  nm/min auf  $\approx 6,9$  nm/min festzustellen, was der Reevaporation von auf der Oberfläche des Substrates kondensiertem Material zugeschrieben werden kann.

## 5.2. Morphologie

In Abbildung 5.1 ist exemplarisch eine hochauflösende rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Querschnitts eines Si/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Pt(111)/BST-Schichtsystems gezeigt. Die Probe wurde bei  $d_{ST} = 8,8$  cm,  $T_{sub} = 650$  °C,  $p = 5$  Pa und  $x_{O_2} = 1\%$  präpariert. Die unterschiedlichen Lagen der Probe sind zu erkennen. Aufgrund der hohen Duktilität des Platins weist dieses keine scharfe Bruchkante, wie etwa die anderen oxidischen Schichten oder das Silizium auf, sondern zeigt eine ausgerissene Kante, die leider in dem Bild die Grenzfläche zwischen Platin und BST verdeckt. Die BST Schicht zeigt keine morphologischen Defekte, eine homogene Dicke und eine geringe Oberflächenrauhigkeit, die im Einklang mit den AFM-Messungen (siehe



**Abbildung 5.2.:** AFM-Aufnahmen der Oberfläche der mit unterschiedlichen Sputterabständen präparierten BST-Schichten. Mit ansteigendem Sputterabstand ist sowohl eine Zunahme der Rauigkeit als auch eine Abnahme der lateralen Korngröße der bei einem Substrat zu Target-Abstand von 8,8 und 10 cm,  $T_{\text{sub}} = 650^\circ\text{C}$ ,  $p = 5\text{ Pa}$  und  $x_{\text{O}_2} = 1\%$  abgeschiedenen BST-Schichten zu erkennen.

Abbildung 5.2) steht. Weitere, unter Variation des Sputterabstands abgeschiedene Proben, zeigten sehr ähnliche Querschnitte. Die geschlossenen BST-Schichten sind aufgrund ihrer homogenen Dicke und dem Fehlen von Pinholes sehr gut geeignet für die in Abschnitt 5.5 beschriebene dielektrische Charakterisierung in Metall/Isolator/Metall-Topographie, da sie nicht anfällig für Kurzschlüsse sind. Die BST-Schichten zeigen des Weiteren bis auf die bei kleinem Abstand ( $d_{\text{ST}} = 5\text{ cm}$ ) und geringem Prozessdruck ( $p < 5\text{ Pa}$ ) abgeschiedenen BST-Dünnschichten keine Delamination.

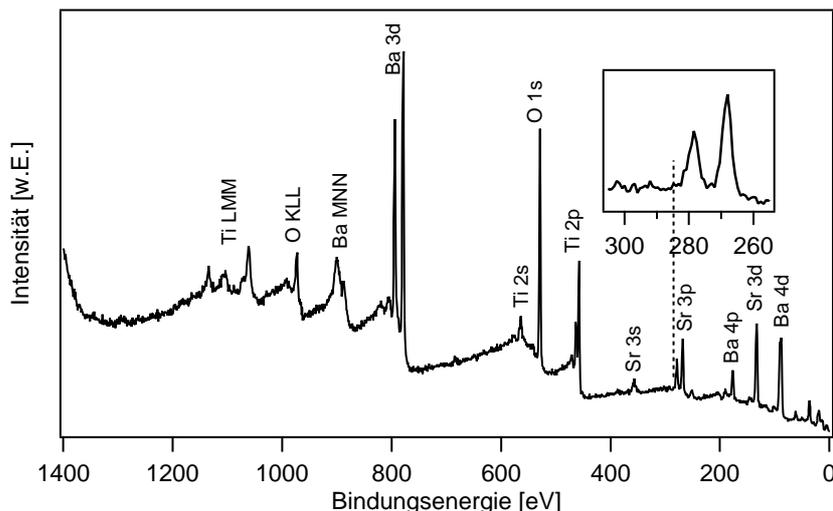
Die aus den AFM-Messungen (siehe Abbildung 5.2) abgeleiteten lateralen Korngrößen und mittlere quadratische Rauigkeiten  $R_{\text{rms}}$  sind ebenfalls in Tabelle 5.1 aufgelistet. Während die mittlere quadratische Rauigkeit monoton von 1,7 nm bei  $d_{\text{ST}} = 5\text{ cm}$  auf 4,5 nm bei  $d_{\text{ST}} = 10\text{ cm}$  ansteigt, fällt die laterale Korngröße mit Erhöhen des Sputterabstands von  $\approx 200\text{ nm}$  auf etwa die Hälfte ab. Erklärt werden könnte dieses Verhalten durch sekundäre Nukleation [145] in den bei großen  $d_{\text{ST}}$  (geringe Abscheiderate) präparierten BST-Filmen.

Die bei  $d_{\text{ST}} = 5$  cm unter Variation von  $T_{\text{sub}}$  abgeschiedenen Schichten weisen sehr geringe mittlere quadratische Rauigkeiten  $< 2$  nm auf. Die laterale Korngröße fällt mit abnehmender Temperatur von 190 nm bei  $T_{\text{sub}} = 650$  °C auf 150 nm bei  $T_{\text{sub}} = 400$  °C ab und kann bei tieferen Temperaturen nicht mehr ermittelt werden, da die unterhalb von 400 °C abgeschiedenen BST-Schichten amorph sind (siehe Abschnitt 5.4).

### 5.3. Zusammensetzung

Die Abscheidung stöchiometrischer Filme mittels Sputtern von ternären Oxiden und ihren Mischungen ist nicht selbstverständlich, wie in der Literatur für Strontiumtitanat [146–148] und BST [149] gezeigt. Typischerweise wird in diesen Oxidschichten ein Überschuss von Titan beobachtet, was durch eine Anreicherung der Sputtertargets mit (Ba,Sr)O oder aber durch Verwendung hoher Sputterdrücke vermieden werden kann. Yamamichi *et al.* haben den Ti-Überschuss einer amorphen  $\text{TiO}_x$ -Phase zugeordnet [146]. Stemmer *et al.* konnten diese Vermutung experimentell an mittels chemischer Gasphasenabscheidung präparierten BST-Dünnschichten bestätigen [150]. Unter Verwendung von räumlich hochaufgelöster Elektronenverlustspektroskopie im Transmissionselektronenmikroskop konnte eine Aufnahme des Titanüberschusses in den BST-Körnern sowie vermehrt in den Korngrenzen gefunden werden. Für einen hohen Titanüberschuss wurde zusätzlich eine amorphe  $\text{TiO}_x$ -Phase zwischen den BST-Körnern beobachtet. Das Vorhandensein eines Titanüberschusses in den Korngrenzen und zwischen den Körnern erscheint plausibel. Ein Titanüberschuss in den (Ba,Sr) $\text{TiO}_3$ -Körnern müsste mit der Bildung von Magneli-Phasen  $\text{Ti}_m\text{O}_{2m-1}$  [151] einhergehen. Diese konnten zwar in bei über 950 °C unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen geheizten  $\text{SrTiO}_3$ -Einkristallen gefunden werden, zeigten dort aber gut sichtbare Röntgenreflexe mit vergleichbarer Intensität bezogen auf  $\text{SrTiO}_3$  [152]. Für die in dieser Arbeit abgeschiedenen BST-Schichten konnten keinerlei den Magneli-Phasen zuzuordnenden Reflexe beobachtet werden und so wird ein Titanüberschuss in den BST-Körnern als sehr unwahrscheinlich angenommen.

Wie weiter unten ausgeführt hat die Stöchiometrie der BST-Schichten einen bedeutenden Einfluß auf deren dielektrische Eigenschaften, so dass die Abhängigkeit der Zusammensetzung von den Abscheideparametern im Folgenden näher erörtert wird.



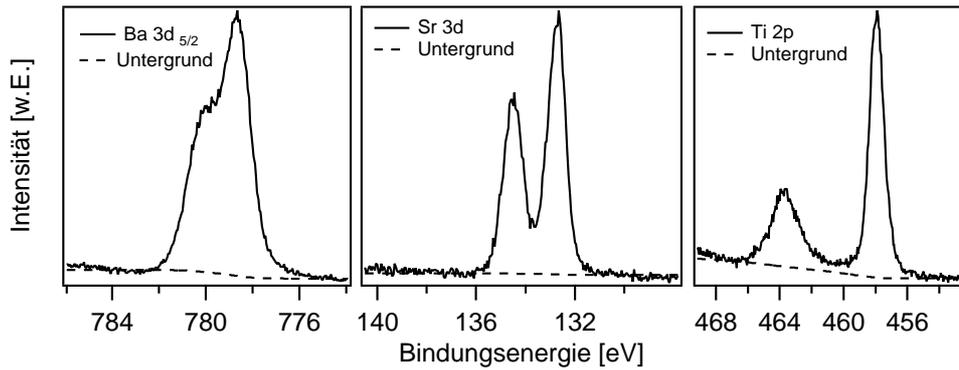
**Abbildung 5.3.:** XP-Übersichtsspektrum einer *in-situ* untersuchten BST-Schicht. Die charakteristischen Emissionen sind gekennzeichnet. Die gestrichelte Linie soll die Position der C 1s-Emission bei  $\approx 285$  eV anzeigen. In dem Einschub ist der Bindungsenergiebereich um die Sr 3p-Emission vergrößert dargestellt, um das Fehlen von Kohlenstoff zu verdeutlichen.

Hierzu wurde die Komposition nahe der Oberfläche *in-situ* mittels XPS untersucht. Des Weiteren fand *ex-situ* die Rutherforddrücktreuspektrometrie ihren Einsatz bei der Bestimmung der Zusammensetzung der BST-Schichten. Die RBS weist im Vergleich zur XPS den Vorteil auf, Zusammensetzungen ohne die Verwendung von Standards prozentgenau bestimmen zu können (siehe Abschnitt 3.3.2).

### 5.3.1. Vergleich XPS - RBS

Wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben wurde die oberflächennahe Stöchiometrie der BST-Schichten aus den integralen Intensitäten der jeweiligen Hauptlinie der einzelnen Elemente unter Berücksichtigung der dazugehörigen Sensitivitätsfaktoren bestimmt [126]. In Abbildung 5.3 ist ein XP-Übersichtsspektrum einer *in-situ* untersuchten BST-Probe gezeigt, die frei von Kontaminationen wie Kohlenstoff ist.

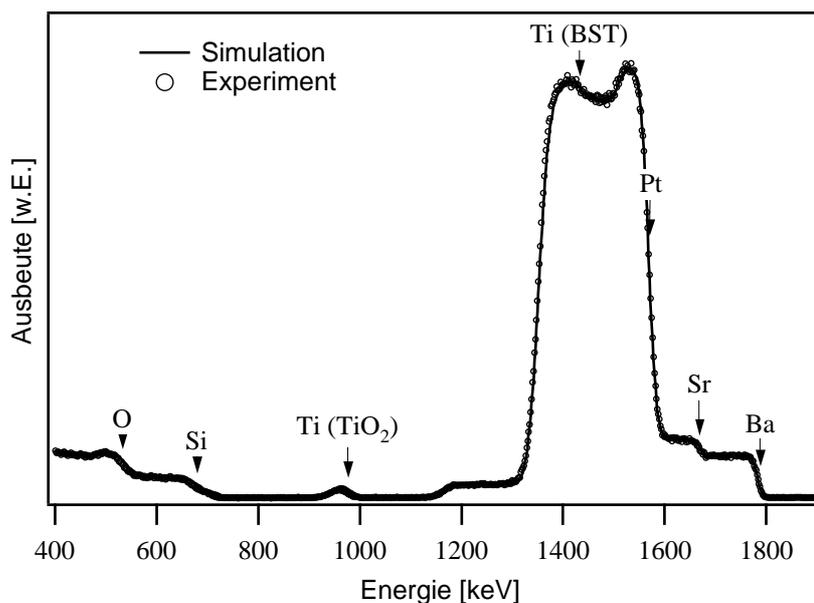
Die Untergrundsubtraktion erfolgte für die Ti 2p-Emission mittels eines Tougaard-Profiles [153], während für die Sr 3d und Ba 4d-Emissionen ein Shirley-Profil [154] verwendet wurde. In Abbildung 5.4 sind die Ba 3d, Sr 3d und Ti 2p-Emissionen mit dem dazugehörigen Untergrund dargestellt.



**Abbildung 5.4.:** Ba 3d, Sr 3d und Ti 2p-Emissionen einer BST-Dünnschicht sowie verwendete Untergrundkorrektur sind dargestellt.

Etwa 300 nm dicke BST-Schichten, welche auf Si/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Pt(111)-Substraten unter Variation des Sputterabstands abgeschiedenen wurden, fanden für die Untersuchung der Zusammensetzung mittels RBS Verwendung. Abbildung 5.5 zeigt exemplarisch ein RBS-Spektrum einer bei einem Sputterabstand von 7,5 cm präparierten Probe. Unter Verwendung der *RUMP*-Software von *Computer Graphic Service* [155] konnte die Zusammensetzung der untersuchten BST-Schichten ermittelt werden. In Tabelle 5.2 sind das Ba/Sr- sowie das  $\frac{Ti}{Ba+Sr}$  (TBS)-Verhältnis aus RBS- und XPS-Messungen zusammengefasst. Der Titanüberschuss  $y = \frac{Ti}{Ba+Sr} - 1$  ergibt sich direkt aus dem TBS-Verhältnis. Das Ba/Sr-Verhältnis der mit RBS untersuchten Schichten liegt für alle verwendeten Substrat zu Target-Abstände bei  $\approx 0,56/0,44$ , nahe dem des verwendeten Ba<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>TiO<sub>3</sub>-Sputtertargets. Mit kleiner werdendem Sputterabstand (höherer Abscheiderate) wird vermehrt Titan in die BST-Schicht eingebaut. Der Titanüberschuss steigt von  $y = 0,04$  ( $d_{ST} = 10$  cm) auf  $y = 0,26$  ( $d_{ST} = 5$  cm) mit Vermindern des Substrat zu Target-Abstands an. Der Titanüberschuss wird, wie zu Beginn des Kapitels erläutert, vermutlich in Korngrenzen und für hohe Titanüberschüsse ( $d_{ST} = 5$  cm und  $d_{ST} = 6,3$  cm) in einer amorphen TiO<sub>x</sub>-Phase zwischen den Körnern eingebaut.

Analog zu den RBS-Messungen nimmt das mit XPS bestimmte TBS-Verhältnis durch Absenken von  $d_{ST}$  zu. Für  $d_{ST} = 10$  cm ergibt sich ein TBS-Verhältnis von 0,79 und für  $d_{ST} = 5$  cm von 1,41. Der für  $d_{ST} = 10$  cm mittels XPS detektierte Mangel an Ti ( $y = -0,21$  im Vergleich zu  $y = 1,04$  aus RBS) muss nicht notwendigerweise auf eine Verarmung von Ti an der Oberfläche zurückzuführen sein. Der scheinbare Ti-Mangel kann vielmehr im absoluten Fehler der XPS bei der Bestimmung der



**Abbildung 5.5.:** RBS-Spektrum der bei einem Sputterabstand von 7,5 cm,  $T_{\text{sub}} = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 5\text{ Pa}$ ,  $x_{\text{O}_2} = 1\%$  auf einem Si/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Pt(111)-Substrat abgeschiedenen BST-Schicht und mittels *RUMP* durchgeführte Simulation zur Bestimmung der Zusammensetzung. Die Kanten der verschiedenen Elemente sind im Graphen markiert, im Falle von Titan separat für TiO<sub>2</sub> und BST.

Zusammensetzung begründet sein, da eine Diffusion von Ba, Sr und Ti in BST für die verhältnismäßig niedrigen Temperaturen  $\leq 650\text{ }^{\circ}\text{C}$  nicht zu erwarten und eine Oberflächensegregation somit unwahrscheinlich ist. Szot *et al.* konnten eine Anreicherung von SrO an der Oberfläche von SrTiO<sub>3</sub>-Einkristallen erst bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C beobachten [156].

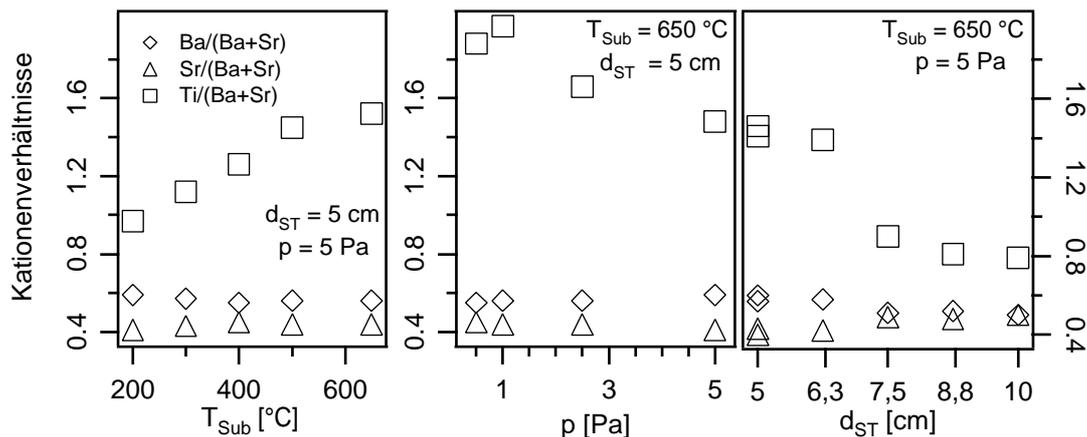
Auch wenn die absoluten Kompositionsangaben aus der XPS unsicher sind, kann die Methode für die Untersuchung relativer Änderungen eingesetzt werden. Unter Annahme, dass die Titankonzentration unter Verwendung der XPS unterschätzt wird, kann auf einen Titanüberschuss  $y > 0,5$  für  $d_{\text{ST}} = 5\text{ cm}$  geschlossen werden. Dies liegt deutlich über dem mittels RBS bestimmten Wert von  $y = 0,26$ . Während mit Hilfe der XPS nur die Komposition der obersten Nanometer bestimmt werden kann, steht der RBS die gesamte Tiefe der BST-Schicht zur Analyse der Zusammensetzung zur Verfügung. So kann aufgrund des mittels XPS bestimmten, deutlich höheren Titanüberschuss, verglichen zur RBS auf eine Anreicherung von Titan an der Oberfläche geschlossen werden. Dies ist in Einklang mit der bereits erwähnten Anreicherung von Ti an der Korngrenze [150].

**Tabelle 5.2.:** Mittels XPS und RBS-Messungen ermittelte Ba/Sr- sowie  $\frac{Ti}{Ba+Sr}$  (TBS)-Verhältnisse der bei unterschiedlichen Depositionsbedingungen abgeschiedenen BST-Schichten.

Depositionsparameter				XPS		RBS	
$T_{\text{sub}} [^{\circ}\text{C}]$	$d_{\text{ST}} [\text{cm}]$	$p [\text{Pa}]$	$x_{\text{O}_2} [\%]$	Ba/Sr	TBS	Ba/Sr	TBS
650	5	5	1	0,60/0,40	1,41	0,57/0,43	1,26
650	6,3	5	1	0,58/0,42	1,39	0,56/0,44	1,27
650	7,5	5	1	0,51/0,49	0,90	0,57/0,43	1,09
650	8,8	5	1	0,52/0,48	0,81	0,56/0,44	1,07
650	10	5	1	0,50/0,50	0,79	0,56/0,44	1,04
200	5	5	1	0,59/0,41	0,97		
300	5	5	1	0,57/0,43	1,12		
400	5	5	1	0,55/0,45	1,26		
500	5	5	1	0,56/0,44	1,45		
650	5	0,5	1	0,56/0,44	1,88		
650	5	1	1	0,56/0,44	1,97		
650	5	2,5	1	0,55/0,45	1,66		
650	5	5	1	0,59/0,41	1,48		
650	5	5	1	0,57/0,43	1,51		
650	5	5	10	0,58/0,42	1,47		
650	5	5	25	0,56/0,44	1,53		

### 5.3.2. Abhängigkeit von den Depositionsparametern

Die Abhängigkeit der mittels XPS bestimmten Stöchiometrie von den Depositionsparametern Temperatur, Prozessdruck und Target zu Substrat-Abstand ist in Abbildung 5.6 graphisch dargestellt. Zum weiteren Verständnis des für den Titanüberschuss verantwortlichen Mechanismus wurde die Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung der BST-Dünnschichten mittels XPS untersucht. Wie in Abbildung 5.6 gezeigt, steigt mit Erhöhen der Substrattemperatur die Titankonzentration von  $y \approx 0$  bei  $T_{\text{sub}} = 200^{\circ}\text{C}$  auf  $y \approx 0,5$  bei  $T_{\text{sub}} = 650^{\circ}\text{C}$  an. Durch Verringern des Prozessdruckes während der Sputterdeposition von 5 Pa auf 0,5 Pa, was mit einer Erhöhung der Depositionsrate einhergeht, kann bei dem minimalen verwendeten Sputterabstand von 5 cm der Titanüberschuss laut XPS von  $y = 0,48$  bei  $p = 5$  Pa auf  $y = 0,9$  bei  $p = 0,5$  Pa erhöht werden. Die bei vermindertem Druck abgeschiedenen BST-Schichten zeigten jedoch, vermutlich aufgrund von starken Zugspannungen in Schichtebene, Delamination und konnten nicht weiter charakterisiert werden.

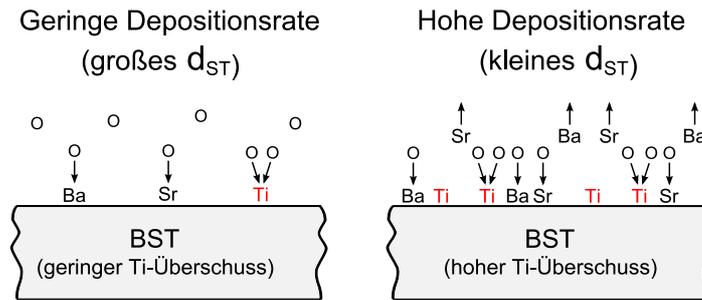


**Abbildung 5.6.:** Mittels XPS bestimmte Abhängigkeiten der Stöchiometrie von der Substrattemperatur bei  $d_{ST} = 5 \text{ cm}$ ,  $p = 5 \text{ Pa}$  und  $x_{O_2} = 1 \%$  (links), dem Prozessdruck bei  $T_{sub} = 650 \text{ °C}$ ,  $d_{ST} = 5 \text{ cm}$  und  $x_{O_2} = 1 \%$  (mitte) und Target zu Substrat-Abstand bei  $T_{sub} = 650 \text{ °C}$ ,  $p = 5 \text{ Pa}$ ,  $x_{O_2} = 1 \%$  (rechts). Sowohl mit steigender Temperatur als auch mit kleiner werdendem Produkt aus Prozessdruck und Abstand wird ein Überschuss von Titan in die BST-Schicht eingebaut.

Wie bei Zunahme des Sputterdruckes zu beobachten sinkt der Titanüberschuss mit Erhöhen des Sputterabstands ab. In beiden Fällen bewirkt eine Erhöhung der Depositionsrate also eine Erhöhung des Titanüberschuss. Der Anteil von Sauerstoff im Arbeitsgas, der während der Sputterdeposition bei  $d_{ST} = 5 \text{ cm}$ ,  $p = 5 \text{ Pa}$  und  $T_{sub} = 650 \text{ °C}$  zwischen 1 und 25 % variiert wurde, hat wie in Tabelle 5.2 gezeigt, keinen signifikanten Einfluß auf die Zusammensetzung. Das aus den XPS-Messungen abgeleitete Ba/Sr-Verhältnis der bei  $d_{ST} = 5 \text{ cm}$  abgeschiedenen Schichten bewegt sich in etwa um 0,55/0,45 nahe dem mittels RBS ermittelten Wertes von etwa 56/44.

Als Ursache für den Titanüberschuss werden in der Literatur Re-sputtering und Re-evaporation diskutiert [148]. Als Re-sputtering wird die Re-emission von auf dem Substrat kondensierten Spezies bezeichnet, welche durch den Aufprall hochenergetischer Ionen im Verlaufe des Sputterprozesses verursacht wird. Re-evaporation beschreibt die Reemission der kondensierten Spezies durch thermisches Verdampfen.

Die Elemente Barium und Strontium zeigen im Vergleich zu Titan eine höhere Sputterausbeute [157] und könnten während des Sputterprozesses durch auf das Substrat treffende, hochenergetische Ionen abgereichert werden, wodurch ein Ti-



**Abbildung 5.7.:** Schematische Darstellung der mit ansteigender Depositionsrate zunehmenden Re-evaporation von Ba und Sr. Während bei geringer Depositionsrate die an der Oberfläche kondensierten Ba, Sr und Ti-Atome mit dem Sauerstoff aus dem Prozessgas zu stabilen Oxiden reagieren können, verbleiben mit zunehmender Depositionsrate metallische Spezies an der Oberfläche. Metallisches Ba und Sr haben im Vergleich zu Ti deutlich höhere Dampfdrücke und re-evaporieren, was zu einem Ti-Überschuss in den bei großer Depositionsrate (kleinem  $d_{ST}$ ) präparierten BST-Schichten führt.

tanüberschuss zu erklären wäre. Mit abnehmendem Substrat zu Target-Abstand bzw. abnehmendem Sputterdruck nimmt die Energie der auf das Substrat auftreffenden Ionen zu [158], so dass unter diesen Bedingungen mit verstärktem Re-sputtering von Ba und Sr zu rechnen wäre. Dies steht in Einklang mit den experimentell gemachten Beobachtungen. Allerdings hat die Variation der Temperatur eine vergleichbar große Auswirkung auf die Zusammensetzung der BST-Dünnschichten wie die Änderung des Sputterabstands oder -druckes. Dies kann eher nicht durch Re-sputtering erklärt werden.

Die Oxide von Barium, Strontium und Titan weisen nur sehr geringe Dampfdrücke bei den verwendeten Abscheidetemperaturen auf. Metallisches Barium und Strontium haben im Vergleich zu Titan jedoch hohe Dampfdrücke [144]. Auf der Oberfläche kondensiertes Ba und Sr sollten daher eher als adsorbiertes Ti re-evaporieren, wenn nicht ausreichend Sauerstoff zur Bildung eines Oxids vorhanden ist. Mit der Re-evaporation von Ba und Sr ist sowohl die Temperaturabhängigkeit als auch der Einflusses des Sputterdrucks und des Sputterabstands auf die Zusammensetzung der Schichten erklärbar. Mit Absenken der beiden zuletzt genannten Parameter steigt die Depositionsrate an, während die Sauerstoffkonzentration im Prozessgas konstant bleibt. Dadurch verringert sich das Verhältnis von Sauerstoff zu Barium und Strontium an der Oberfläche. Es kommt zur teilweisen Re-evaporation von Ba und Sr und folglich zu einem Ti-Überschuss, was schematisch in Abbildung 5.7 dargestellt ist. Trifft dieses Modell zu, so ist zu erwarten, dass die BST-Schichten mit

zunehmender Depositionsrate eine erhöhte Konzentration von Sauerstoffleerstellen aufweisen. Dies stimmt mit der beobachteten Lage der Fermienergie überein, welche mit ansteigender Rate näher zum Leitungsband schiebt, also einer höheren Dotierung entspricht (siehe Kapitel 5.6.2). Ein ähnlicher Einfluß des Sputterabstands auf die Zusammensetzung wurde bei via RF-Magnetron gesputterten (Zn,Mg)O-Dünnschichten beobachtet [159].

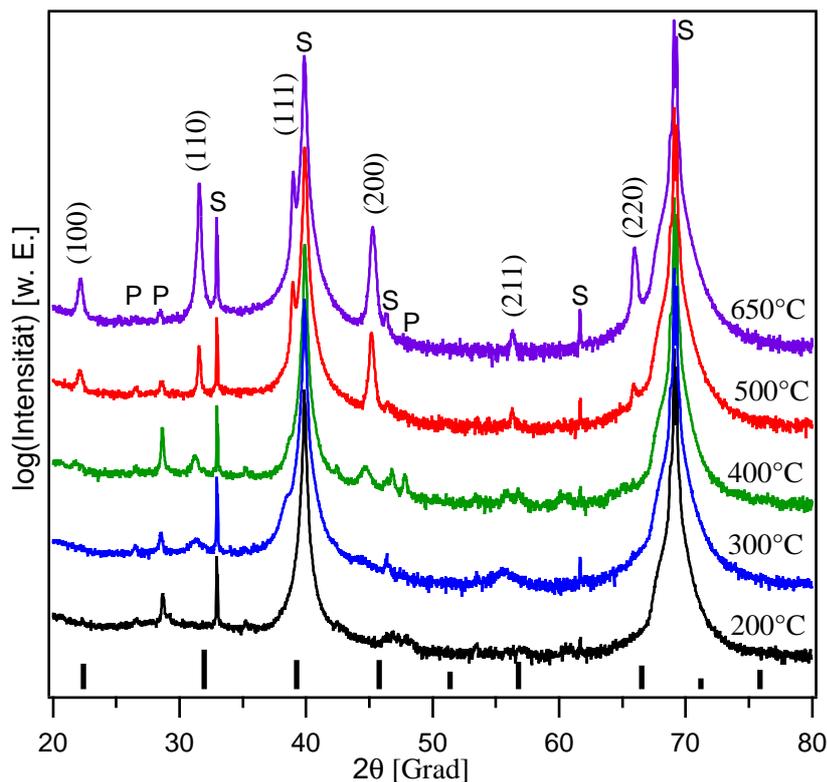
## 5.4. Struktur

### 5.4.1. Abhängigkeit von der Substrattemperatur

Die Struktur der BST-Schichten wurde mittels Röntgendiffraktometrie in Bragg-Brentano-Geometrie an  $\approx 300$  nm dicken BST-Schichten untersucht. In Abbildung 5.8 sind Diffraktogramme der bei unterschiedlichen Temperaturen auf den verwendeten Si/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Pt(111)-Substraten abgeschiedenen BST-Schichten dargestellt. Hierbei wurde ein Substrat zu Target-Abstand von 5 cm, ein Sputterdruck von 5 Pa und ein Ar/O<sub>2</sub>-Gemisch von 99/1 benutzt. Aufgrund der geringen Intensität der Reflexe der BST-Schichten, verglichen mit den Substratreflexen, wird die Intensität logarithmisch dargestellt. Die bei Temperaturen von 500 °C und 650 °C abgeschiedenen BST-Proben zeigen deutlich die Hauptreflexe der erwarteten kubischen Perowskitstruktur.

Die relative integrierte Intensität des BST(111)-Reflexes nach Abzug des teilweise überlappenden Pt(111)-Reflexes ist stärker als für BST Pulverproben erwartet, worauf auf eine bevorzugte (111)-Orientierung der polykristallinen BST Schichten geschlossen werden kann. Die (111)-Vorzugsorientierung wird wahrscheinlich durch das (111)-orientierte Platinsubstrat vorgegeben, wobei jedoch in der Literatur auch mittels RF-Magnetronsputterns auf Pt(111)-Substraten abgeschiedene BST-Schichten mit vorwiegender (110)-Orientierung gefunden wurden [160, 161].

Die bei  $T_{\text{sub}} \leq 500$  °C abgeschiedenen BST Schichten zeigen nur sehr breite ( $T_{\text{sub}} = 300$  und 400 °C) oder keine ( $T_{\text{sub}} = 200$  °C) Reflexe der kubischen Perowskitphase und sind nanokristallin oder amorph. Die große Halbwertsbreite der Reflexe kann



**Abbildung 5.8.:** Einfluss der Substrattemperatur auf die Diffraktogramme der BST-Schichten abgeschieden bei einem Substrat zu Target-Abstand von 5 cm, einem Prozessdruck von 5 Pa und einem Ar/O<sub>2</sub>-Verhältnis von 99/1. Die von dem Si/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Pt(111)-Substrat stammenden Reflexe sind mit S, die des Probenträgers mit P gekennzeichnet. Die Intensitäten der Pulverdiffraktionsdaten für Ba<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>TiO<sub>3</sub> aus PDF 034-0411 sind zum Vergleich beigefügt.

mit geringer Korngröße in Richtung der Probennormalen  $D_N$  als auch mit inhomogenen Gitterverzerrungen durch Mikrodehnungen erklärt werden [162]. Die Reflexverbreiterung durch geringe Kristallitgröße und Mikrodehnungen zeigen eine unterschiedliche Abhängigkeit vom Streuvektor  $Q_S$ , welcher über den Netzebenenabstand  $d_{hkl}$  mit dem Beugungswinkel  $\theta$  verknüpft ist

$$Q_S = \frac{1}{d_{hkl}} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (5.1)$$

mit  $\lambda$  der Wellenlänge der verwendeten Cu-K $\alpha$ -Strahlung von 0,15406 nm. Die durch geringe Kristallitgröße verursachte Verbreiterung der Reflexe ist konstant über  $Q_S$ , während die Verbreiterung durch Mikrodehnungen linear mit  $Q_S$  variiert [162]. Aufgrund der Beschaffenheit der Diffraktogramme mit wenigen intensitätsstarken Reflexen, insbesondere bei großen  $Q_S$ , konnten die beiden genannten Ursachen der

Reflexverbreiterung nicht voneinander getrennt werden. Demzufolge kann nur eine untere Abschätzung der Korngröße entlang der Probennormalen mittels der Scherrer-Formel [163] erfolgen:

$$D_N \geq \frac{K_S \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos(\theta)}. \quad (5.2)$$

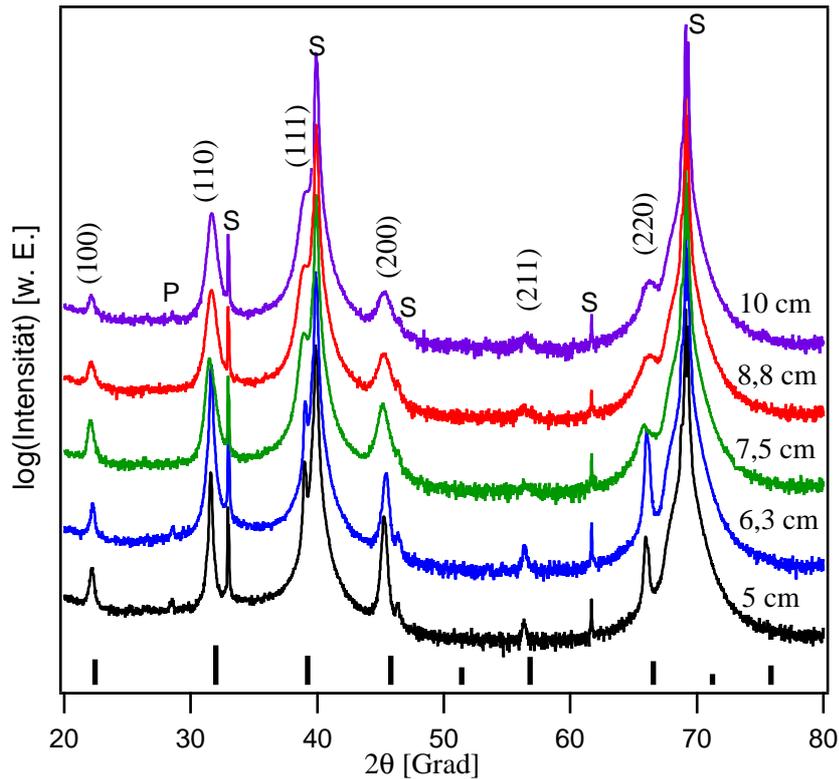
Hierbei ist  $K_S$  ein Formfaktor, für den typischerweise 0,9 angenommen wird [164] und FWHM die um die Verbreiterung eines LaB<sub>6</sub>-Standards korrigierte Halbwertsbreite des jeweiligen BST-Reflexes in Radianten.

Die Halbwertsbreite und damit die minimale Korngröße in Richtung der Probennormalen  $D_{N,\min}$  ist stark anisotrop. Während unter Zuhilfenahme der (h00)-Reflexe  $D_{N,\min} \approx 65$  nm für  $T_{\text{sub}} = 500$  und  $650$  °C bestimmt wird, ergibt sich für die (hh0)-Reflexe  $D_{N,\min} \approx 260$  nm für  $T_{\text{sub}} = 500$  °C und  $D_{N,\min} \approx 290$  nm für  $T_{\text{sub}} = 650$  °C. Die Halbwertsbreite des BST (111)-Reflexes nimmt mit zunehmender Temperatur ab, kann jedoch aufgrund der Nähe zum Pt (111)-Reflex nicht verlässlich ausgewertet werden.

Aus den in Bragg-Brentano-Geometrie aufgenommenen Röntgendiffraktogrammen kann auf den Gitterparameter normal zur Probenoberfläche  $a_{\perp}$  geschlossen werden. Diese liegen wie typischerweise für dünne gesputterte BST-Schichten beobachtet [165] oberhalb des für Ba<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>TiO<sub>3</sub>-Pulverproben bestimmten Wertes von 0,3965 nm [166]. Für  $T_{\text{sub}} = 500$  °C wurde eine Gitterkonstante normal zur Probenoberfläche von 0,4005 nm, für  $T_{\text{sub}} = 650$  °C von 0,4003 nm bestimmt.

#### 5.4.2. Abhängigkeit vom Substrat-Target-Abstand

Zur Untersuchung des Einflusses des Substrat zu Target-Abstands  $d_{\text{ST}}$  auf Struktur und Morphologie wurden BST-Dünnschichten bei einer Substrattemperatur von 650 °C, einem Sputterdruck von 5 Pa und einem Ar/O<sub>2</sub>-Gemisch von 99/1 unter Variation des Sputterabstands auf Si/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Pt(111)-Substraten abgeschieden. In Abbildung 5.9 sind in Bragg-Brentano-Geometrie aufgenommene Diffraktogramme der bei unterschiedlichen Sputterabständen abgeschiedenen BST-Schichten dargestellt.



**Abbildung 5.9.:** Einfluss des Substrat zu Target-Abstands auf die Diffraktogramme der BST Schichten abgeschieden bei einer Substrattemperatur von  $650^\circ\text{C}$ , einem Prozessdruck von 5 Pa und einem Ar/ $\text{O}_2$ -Verhältnis von 99/1. Die von dem Si/ $\text{SiO}_2$ / $\text{TiO}_2$ /Pt(111)-Substrat stammenden Reflexe sind mit S, die des Probenträgers mit P gekennzeichnet. Die Intensitäten der Pulverdiffraktionsdaten für  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  aus PDF 034-0411 sind zum Vergleich beigefügt.

Alle Schichten zeigen die Hauptreflexe der kubischen Perowskitstruktur. Die BST-Schichten weisen, wie auch die in Kapitel 5.4.1 beschriebenen Proben, eine leichte (111)-Vorzugsorientierung auf. Mit zunehmendem Sputterabstand nimmt die Halbwertsbreite der BST-Reflexe zu. Mittels Gleichung 5.2 kann aus der Verbreiterung der Reflexe im Vergleich zu einem Standard eine untere Korngröße in Richtung der Probennormalen  $D_{\text{N,min}}$  abgeschätzt werden. Die aus der Verbreiterung der Halbwertsbreite bestimmten minimalen Korngrößen sind in Tabelle 5.3 aufgelistet. Die zuvor mittels AFM beobachtete Abnahme der lateralen Korngröße der BST-Schichten mit Zunahme des Sputterabstands zeigt den selben Trend wie die mit Hilfe der Scherrerformel aus den XRD-Messungen bestimmten Korngrößen normal zur Probenoberfläche. Die aus den (h00)-Reflexen bestimmten Werte für  $D_{\text{N,min}}$  sinken dabei von  $\approx 65$  nm auf  $\approx 50$  nm, die aus den (hh0)-Reflexen bestimmte Wer-

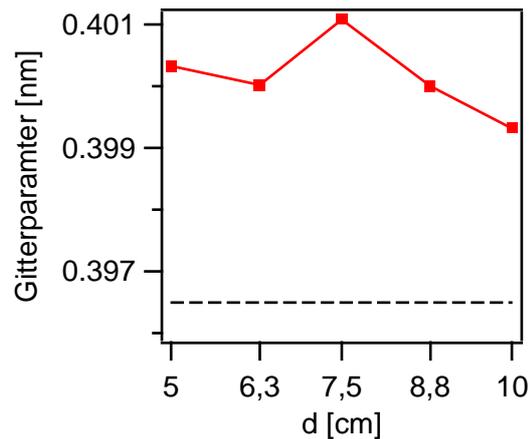
**Tabelle 5.3.:** Übersicht über die aus der Verbreiterung der (h00) und (hh0)-Reflexe abgeschätzte minimale Korngröße normal zur Probenoberfläche in Abhängigkeit von  $d_{\text{ST}}$ . Der BST (111)-Reflex zeigt eine Verbreiterung der Halbwertsbreite mit zunehmendem  $d_{\text{ST}}$  analog zu den (h00) und (hh0)-Reflexen. Diese kann jedoch aufgrund der Nähe des Pt (111)-Reflexes nicht quantitativ bestimmt werden. Die mittels AFM ermittelte laterale Korngröße ist zum Vergleich angefügt.

Probe	$d_{\text{ST}}$ [cm]	$D_{\text{N,min}}(\text{h00})$ [nm]	$D_{\text{N,min}}(\text{hh0})$ [nm]	$D_{\text{L}}$
BST122	5	63	290	190
BST121	6,3	57	260	190
BST118	7,5	50	47	213
BST119	8,8	47	42	135
BST120	10	47	48	108

te von  $\approx 290$  nm auf  $\approx 50$  nm bei einem Ansteigen des Sputterabstands von 5 cm auf 10 cm.

In Abbildung 5.10 ist die Abhängigkeit des Gitterparameters  $a_{\perp}$  vom Sputterabstand dargestellt. Dieser liegt für alle Sputterabstände deutlich oberhalb des für Ba<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>TiO<sub>3</sub> zu erwartenden Wertes von 0,3965 nm. Der Gitterparameter steigt von 0,4003 nm, für  $d_{\text{ST}} = 5$  cm auf ein Maximum von 0,4011 nm bei  $d_{\text{ST}} = 7,5$  cm an und fällt wieder auf 0,3993 nm bei  $d_{\text{ST}} = 10$  cm ab. Aus den ermittelten Gitterparametern normal zur Probenoberfläche kann nicht auf den Spannungszustand der BST-Schichten geschlossen werden, da gesputterte BST-Schichten ein vergrößertes Zellvolumen verglichen zu dem der Einheitszelle von BST-Pulverproben  $V_{\text{EZ,Pulver}}$  aufweisen [165, 167]. Kim *et al.* konnten durch Absenken des Sauerstoffpartialdruckes von 130 Pa auf 0,4 Pa eine kontinuierliche Zunahme des Gittervolumens von  $\approx 1,013$  auf  $\approx 1,049 \cdot V_{\text{EZ,Pulver}}$  an mittels PLD abgeschiedenen BST-Dünnschichten beobachten [168]. Der Anstieg des Zellvolumens mit Verringern des Sauerstoffpartialdrucks wird durch vermehrten Einbau von Sauerstoffleerstellen erklärt. Diese verringern die Coulombanziehkräfte zwischen Kationen und Anionen und führen damit zu einem größeren Gitterparameter und Zellvolumen [168, 169].

Um Aussagen über den Spannungszustand der präparierten BST-Dünnschichten machen zu können wurden an diesen zusätzliche  $\sin^2\Psi$  Messungen durchgeführt. Hierbei kann unter Umständen aus der Änderung der Gitterkonstante mit Verkippen der Probe auf den Spannungszustand geschlossen werden. An den untersuchten Si/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Pt/BST-Schichtsystemen konnten jedoch aufgrund der Textur und



**Abbildung 5.10.:** Einfluss des Substrat zu Target-Abstands auf die Gitterkonstante der BST-Schichten. Zum Vergleich ist gestrichelt der Gitterparameter für  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Pulver eingefügt.

geringen Zählraten bei großen, für diese Methode bevorzugten, Beugungswinkeln der BST-Dünnschichten, sowie bei unterschiedlichen Verkippungswinkeln auftretenden Substratreflexen, keine klare Aussagen über den Spannungszustand gemacht werden.

## 5.5. Dielektrische Eigenschaften

### 5.5.1. Voruntersuchungen

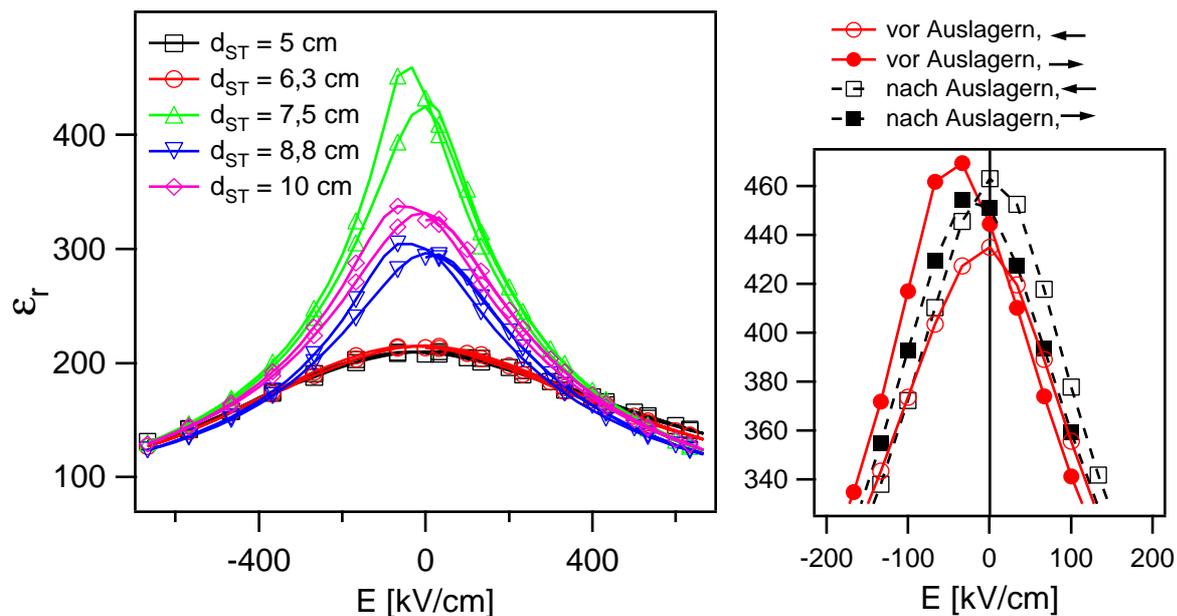
In Vorversuchen wurden die dielektrischen Eigenschaften der Pt/BST/Pt-Varaktoren in Metall-Isolator-Metall-Topografie wie in Abschnitt 4.4 beschrieben bei einer Frequenz von 100 kHz untersucht. Hierzu wurden mit Hilfe einer Schattenmaske Platinelektroden eines Durchmessers von  $200\ \mu\text{m}$  und einer Schichtdicke von etwa 100 nm auf die zuvor *in-situ* in  $\text{O}_2$  saubergeheizten  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Pt}(111)/\text{BST}$ -Proben BSTPt05 bis BSTPt09 aufgebracht und anschließend bei  $600\ ^\circ\text{C}$  in Luft geheizt (siehe Kapitel 4.3). Die Abscheidebedingungen und Schichtdicken der BST-Proben sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Hierbei zeigte sich eine starke Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften der BST-Schichten vom Abstand zwischen Target und Substrat, während die Variation des Sauerstoffanteils im Prozessgas nur zu geringen Änderungen führte. Die bei  $d_{\text{ST}} = 10\ \text{cm}$  und  $x_{\text{O}_2} = 1\%$  abgeschiedene BST-Schicht zeigte eine relativ hohe Steuerbarkeit  $\tau$  von 71 % bei einer Feldstärke

von 600 kV/cm und einem verhältnismäßig großen Verlustfaktor von  $\tan \delta_{\max} = 0,025$  während die bei  $d_{\text{ST}} = 5$  cm und  $x_{\text{O}_2} = 1\%$  präparierte Probe eine kleine Steuerbarkeit  $\tau(600 \text{ kV/cm}) = 31\%$  und ein sehr kleines  $\tan \delta_{\max} = 0,005$  aufwies.

Für die weitere Untersuchung des Einflusses des Abstands von Target zu Substrat auf die dielektrischen Eigenschaften der BST-Schichten wurden im Hinblick auf die vorhergesehene Anwendung im Mikrowellenbereich mittels Photolithografie und Liftoff-Technik strukturierte Platin-Topielektroden (siehe Abschnitt 4.3) eingesetzt, welche erst eine Charakterisierung im unteren GHz-Bereich erlauben. Die bei 1 MHz durchgeführte Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften fand ebenfalls an mittels Photolithografie und Liftoff präparierten Varaktoren statt, um eine bessere Korrelation der 1 MHz und GHz-Daten zu ermöglichen sowie zusätzliche metallische Verluste bei den 1 MHz-Messungen aufgrund der kürzeren Zuleitung zwischen den Messspitzen und der Teststruktur zu vermeiden. Im Vergleich zu den Voruntersuchungen konnte bei den im Folgenden beschriebenen, mittels Photolithografie und Liftoff strukturierten Varaktoren, die Oberfläche vor Aufbringen der oberen Pt Elektrode nicht durch Heizen in O<sub>2</sub> von Kontaminationen befreit werden, da dies mit einer Zerstörung des zur Strukturierung aufgetragenen Photolacks einhergegangen wäre.

### 5.5.2. Dielektrische Charakterisierung bei 1 MHz

Die dielektrische Charakterisierung der etwa 300 nm dicken BST-Schichten BST118 bis BST122 (Depositionsparameter siehe Tabelle 5.1) fand, wie in Abschnitt 4.4 beschrieben, bei 1 MHz nach Aufbringen der Platin-Elektroden sowie nach 30-minütigem Auslagern bei 600 °C in einem Aluminiumoxid-Rohröfen an Luft statt. In Abbildung 5.11 (links) ist die Abhängigkeit der relativen Permittivität von dem angelegten elektrischen Feld für die unterschiedlichen Substrat zu Target-Abstände vor dem Auslagern dargestellt. Die ungesteuerte relative Permittivität  $\epsilon_r(0)$  zeigt eine starke Abhängigkeit von  $d_{\text{ST}}$ . Bei einem anliegenden elektrischen Steuerfeld  $E \geq 400 \text{ kV/cm}$  ist relative Permittivität der BST-Dünnschichtvaraktoren nahezu unabhängig vom verwendeten Abstand von Target zu Substrat. Daraus ergibt sich unmittelbar eine starke Abhängigkeit der Steuerbarkeit von  $d_{\text{ST}}$  (siehe Tabelle 5.4).



**Abbildung 5.11.:** Abhängigkeit der relativen Permittivität vom angelegten elektrischen Feld (links) der bei  $T_{\text{sub}} = 650^\circ\text{C}$ ,  $p = 5\text{ Pa}$ ,  $x_{\text{O}_2} = 1\%$  unter Variation von  $d_{ST}$  präparierten BST-Varaktoren gemessen bei 1 MHz vor Auslagern für 30 Minuten bei  $600^\circ\text{C}$  in Luft. Nach Auslagern sind neben der Verringerung der Hystere der Permittivitäten keine weiteren deutlichen Veränderungen zu erkennen. Im Ausschnitt rechts wird der Einfluss des Auslagerns auf die Hysteresis von  $\epsilon_r$  am Beispiel der bei  $d_{ST} = 7,5$  cm abgeschiedenen Probe gezeigt.

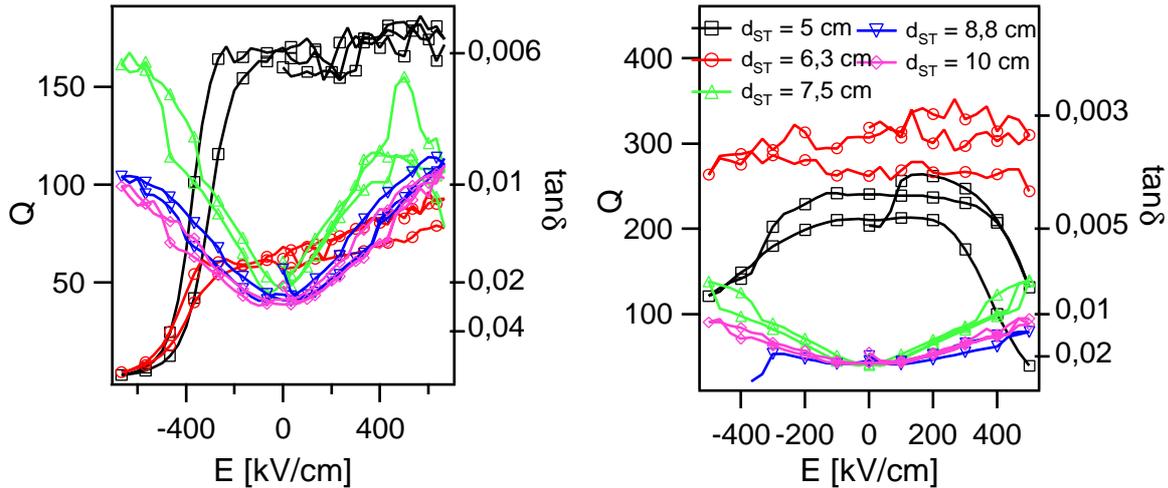
Der Einfluss des Auslagerns auf die relativen Permittivitäten der untersuchten BST-Varaktoren ist bis auf eine Abnahme der ohnehin schwachen Hysterese von  $\epsilon_r$  gering. In Abbildung 5.11 (rechts) sind die relative Permittivität der, bei  $d_{ST} = 7,5$  cm abgeschiedenen, BST-Schicht vor und nach Auslagern exemplarisch dargestellt. Während das Maximum von  $\epsilon_r$ , gemessen beim Durchlauf von positiven zu negativen Feldstärken, vor und nach Auslagern bei etwa  $0 \text{ kV/cm}$  liegt, zeigen die BST-Schichten beim Durchlauf von negativen zu positiven Feldstärken ihr maximales  $\epsilon_r$  bei  $E = -45 \text{ kV/cm}$ <sup>1</sup> (entspricht  $U = -1,3 \text{ V}$ ) vor Auslagern und bei  $E = -17 \text{ kV/cm}$  (entspricht  $U = -0,5 \text{ V}$ ) nach Auslagern. Die Abnahme der Hysterese steht möglicherweise in Zusammenhang mit der Änderung der Kontakteigenschaften nach Heizen in sauerstoffhaltiger Atmosphäre. Wie in Kapitel 7 diskutiert, zeigen die PT/BST/Pt-Varaktoren an der unteren Pt/BST-Grenzfläche eine relativ große Schottkybarrierenhöhe von  $1,0 \text{ eV}$ , während am oberen BST/Pt-Kontakt eine kleine Barrierenhöhe von  $0,5 \text{ eV}$  nach Aufbringen des Platins vorliegt. Letztgenannte Barrierenhöhe kann durch Auslagern des Varaktors in Sauerstoff auf  $1,0 \text{ eV}$  erhöht werden. Die Angleichung der Kontakteigenschaften an der oberen und unteren Elektrode könnten für die Abnahme der Hysterese ursächlich sein.

In Abbildung 5.12 (links) sind die Gütefaktoren  $Q$  und die sich daraus ergebenden Verlustfaktoren  $\tan \delta = 1/Q$  der BST-Varaktoren nach Aufbringen der Platinelektroden dargestellt. Die bei verschiedenen  $d_{ST}$  präparierten Varaktoren zeigen ein deutlich voneinander abweichendes Verhalten. Die bei kleinen  $d_{ST} = 5$  und  $6,3$  cm abgeschiedenen Proben weisen eine starke Asymmetrie des Verlustfaktors auf, wobei der Gütefaktor für hohe negative Feldstärken sehr klein wird.

Dagegen weisen die bei  $d_{ST}$  von  $7,5$  bis  $10$  cm präparierten Proben annähernd symmetrische Verlustfaktoren auf, welche ohne anliegendes Steuerfeld verglichen mit der bei  $d_{ST} = 6,3$  cm deponierten Schicht sehr groß sind. Die Gütefaktoren der BST-Varaktoren nach Auslagern sind in Abbildung 5.12 (rechts) gezeigt. Während das Auslagern keinen großen Effekt auf die Gütefaktoren der bei  $d_{ST} = 7,5$  bis  $10$  cm abgeschiedenen Proben hat, weisen die bei kleinen  $d_{ST}$  abgeschiedenen Schichten nach Auslagern nun nahezu symmetrische Verlustfaktoren auf. Für  $d_{ST} = 6,3$  cm nimmt der Verlustfaktor nach Auslagern deutlich ab und es werden  $\tan \delta < 0,004$

---

<sup>1</sup>Eine positive Feldstärke entspricht einer positiven angelegten Spannung an der oberen Elektrode!

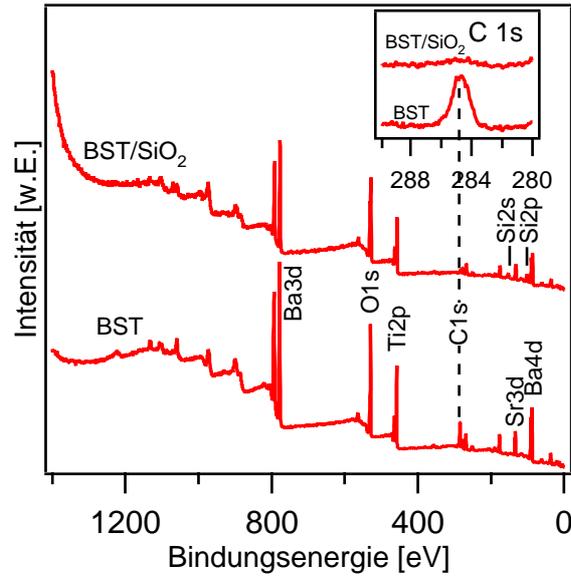


**Abbildung 5.12.:** Abhängigkeit des Verlustfaktors  $\tan \delta = 1/Q$  vom angelegten elektrischen Feld gemessen bei 1 MHz vor Auslagern (links) und nach Auslagern für 30 Minuten bei 600°C in Luft (rechts) der bei verschiedenen Target zu Substrat-Abständen abgeschiedenen BST-Schichten.

für alle verwendeten Steuerfeldstärken ermittelt. Letztgenannte BST-Schicht ist für die Anwendung in steuerbaren Mikrowellenbauteilen am interessantesten.

Die bei  $d_{ST} = 7,5$  cm, 8,8 cm und 10 cm präparierten Schichten zeigen nur eine geringe Änderung des Verlustfaktors nach Auslagern an Luft. Die Unterschiede sind vermutlich auf Details der Oberflächenbeschaffenheit zurückzuführen. Wie in Kapitel 4.3 erwähnt, konnte auf Grund der Verwendung des Photoresists zur Strukturierung des Pt-Frontkontakts bei den beschriebenen Proben kein Ausheizschritt in sauerstoffhaltiger Atmosphäre vor Aufbringen der oberen Pt-Elektrode durchgeführt werden. An den bei Vorversuchen untersuchten Pt/BST/Pt-Varaktoren wurde dagegen die BST-Dünnschicht vor Deposition der Platinelektrode bei 400°C für 30 Minuten in 0,05 Pa Sauerstoff geheizt, um die Oberfläche von Adsorbaten zu befreien. Die bei  $d_{ST} = 10$  cm abgeschiedene BST-Schicht zeigte dabei eine Reduktion des Verlustfaktors von 0,035 auf 0,025 nach dem Auslagern.

Die Oberfläche von BST bindet stärker Adsorbate verglichen mit Titandioxid oder auch Siliziumdioxid (siehe Abbildung 5.13). Demzufolge ist die Adsorption auf den BST-Schichten mit hohem Titanüberschuss ( $d_{ST} = 5$  und 6,3 cm) geringer. Die Adsorbate könnten die Oberfläche der BST-Schichten mit geringem Titanüberschuss (hohem  $d_{ST}$ ) vor der Bildung von Defekten während der Pt-Abscheidung schützen



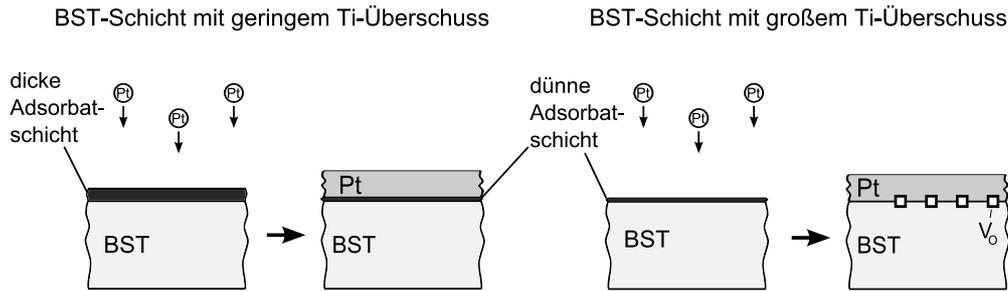
**Abbildung 5.13.:** XP-Übersichtsspektren eines BST-Pulvers sowie eines mit  $\text{SiO}_2$ -beschichteten BST-Pulvers. Das BST-Pulver zeigt ein wesentlich höheres Kohlenstoffsignal und weist damit deutlich mehr Adsorbate auf seiner Oberfläche auf als das mit  $\text{SiO}_2$  ummantelte BST-Pulver.

(schematisch dargestellt in Abbildung 5.14) und somit schon vor dem Auslagern zu einer großen Schottky-Barriere führen. Dies könnte die Symmetrie der Verlustfaktoren und der später beschriebenen Leckströme, sowie die geringe Änderung der Verlustfaktoren der bei  $d_{\text{ST}} = 7,5 \text{ cm}$ ,  $8,8 \text{ cm}$  und  $10 \text{ cm}$  abgeschiedenen BST-Schichten nach Auslagern in Sauerstoff erklären.

Um die verschiedenen präparierten Varaktoren vergleichen zu können, werden Steuerbarkeit  $\tau$  und maximaler Verlustfaktor  $\tan\delta_{\text{max}}$  der BST-Schichten miteinander zum Materialqualitätsfaktor  $\eta$  vereint:

$$\eta = \frac{\tau}{\tan\delta_{\text{max}}} \quad (5.3)$$

In Tabelle 5.4 sind die bei 1 MHz ermittelten dielektrischen Eigenschaften, der für diese Arbeit präparierten Pt/BST/Pt-Varaktoren, zusammengefasst und werden mit Literaturdaten für Pt/BST/Pt-Varaktoren in Parallelplatten-Kondensator-Geometrie verglichen.



**Abbildung 5.14.:** Schematische Darstellung des Einflusses der Adsorbate auf die Kontakteigenschaften bei Aufbringen von Pt auf BST. Die Oberfläche von BST-Schichten mit geringem Ti-Überschuss wird durch die große Anzahl von Adsorbaten vor der Bildung von Defekten bei Aufbringen von Pt geschützt. Im Gegensatz dazu führt die Deposition von Pt auf titanreichen BST-Schichten mit einer geringeren Anzahl von Adsorbaten zur Bildung von Defekten. Wie in Abschnitt 7.4.7 beschrieben, konnten diese Defekte als Sauerstoffleerstellen  $V_O$  identifiziert werden.

**Tabelle 5.4.:** Zusammenfassung der dielektrischen Eigenschaften der für diese Arbeit angefertigten Pt/BST/Pt-Varaktoren nach Auslagern in Luft unter Angabe des Substrat zu Target Abstands sowie Vergleich mit Literaturdaten für Pt/BST/Pt-Varaktoren in PPK-Geometrie. Es sind die Abscheidetechnik (RF-MS: Radiofrequenz-Magnetronspalter, MOSD: Metal Organic Solution Deposition, PLD: Pulsed Laser Deposition), Steuerbarkeit  $\tau$ , maximaler Verlustfaktoren  $\tan \delta$ , Materialqualitätsfaktor  $\eta$ , Messfrequenz  $f$  und Steuerfeld  $E$  aufgelistet. Für einige Quellen ist hinter der Depositionstechnik die Dotierung des BST in Klammern aufgeführt. Teilweise wird in der Literatur nicht angegeben, ob der maximale Verlustfaktor zur Berechnung von  $\eta$  herangezogen wurde.

Technik	$\tau$ [%]	$\tan \delta_{\max}$	$\eta$	$f$	$E$ [kV/cm]	Quelle
RF-MS, $d_{ST} = 5$ cm	26,2	0,0076	34,3	1 MHz	500	diese Arbeit
RF-MS $d_{ST} = 6,3$ cm	28,1	0,0032	87,1	1 MHz	500	diese Arbeit
RF-MS $d_{ST} = 7,5$ cm	65,1	0,021	30,6	1 MHz	500	diese Arbeit
RF-MS $d_{ST} = 8,8$ cm	52,7	0,020	26,8	1 MHz	500	diese Arbeit
RF-MS $d_{ST} = 10$ cm	53,4	0,019	29,4	1 MHz	500	diese Arbeit
RF-MS	47,6	0,0047	101	10 kHz	$\approx 1200$	[149]
RF-MS	$\approx 50$	$\approx 0,012$	$\approx 42$	100 kHz	800	[120]
Sol-Gel	35,6	0,01	35,6	100 kHz	250	[170]
MOSD (3% Mg)	40	0,008	50	100 kHz	454	[171]
PLD (3% Ni)	39	0,0036	108	100 kHz		[115]

Die bei  $d_{\text{ST}} = 7,5$  cm abgeschiedene BST-Schicht weist zwar die höchste Steuerbarkeit von 65,1 % bei einem Steuerfeld von 500 kV/cm auf, zeigt jedoch bedingt durch ihren hohen maximalen Verlustfaktor nur einen relativ geringen Materialqualitätsfaktor von 30,6. Die bei  $d_{\text{ST}} = 6,3$  cm deponierte Schicht zeigt trotz geringem  $\tau$  von 28,1 % bei  $E = 500$  kV/cm aufgrund des sehr geringen  $\tan \delta_{\text{max}}$  von 0,0031 das höchste  $\eta$  von 87,1.

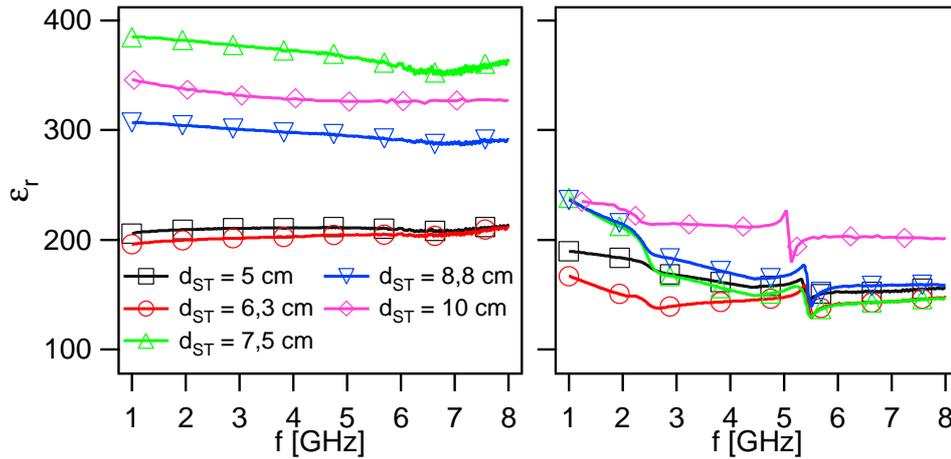
Die dielektrischen Eigenschaften der während dieser Arbeit mit  $d_{\text{ST}} = 6,3$  cm präparierten Schicht zeigt nur einen leicht geringeren Materialqualitätsfaktor als die besten in der Literatur gefundenen Werte für Pt/BST/Pt-Varaktoren in PPK-Geometrie.

### 5.5.3. Dielektrische Charakterisierung im Mikrowellenbereich

Zusätzlich zur Charaktisierung bei 1 MHz wurden die Pt/BST/Pt-Varaktoren mit verkleinerter oberer Pt-Elektrode unter Verwendung der auch bei 1 MHz charakterisierten BST-Schicht für die Anwendung als steuerbare HF-Bauteile im relevanten GHz-Bereich untersucht (siehe Kapitel 4.4). Zunächst stimmt die relative Permittivität der ungesteuerten BST-Varaktoren im GHz-Bereich annähernd mit den bei 1 MHz bestimmten Werten überein. Die bei  $d_{\text{ST}} = 5$  cm abgeschiedene Schicht zeigt z.B. bei 2 GHz ein  $\epsilon_r(0)$  von 209 verglichen mit einem  $\epsilon_r(0)$  von 213 bei 1 MHz.

Bei Anlegen eines Steuerfeldes von 500 kV/cm werden akustische Resonanzen bei 2,35 und 5,2 GHz ( $d_{\text{ST}} = 10$  cm) beobachtet, welche durch das Auftreten von piezoelektrischen Eigenschaften der paraelektrischen BST-Schichten bei angelegtem Steuerfeld begründet sind [90]. Die akustischen Resonanzen sind anhand des Frequenzverlaufes der relativen Permittivität der gesteuerten Varaktoren in Abbildung 5.15 (rechts) zu erkennen. Die Resonanzfrequenz ist abhängig von der Dicke der Dünnschichten des Si/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Pt(111)/BST/Pt-Schichtsystems sowie deren Materialeigenschaften wie Rauigkeit und Dichte, so dass die Resonanzfrequenzen der einzelnen Proben leicht unterschiedlich sind [91].

Auf Grund der verwendeten dünnen Pt-Elektroden treten für die dielektrischen Messungen bei Mikrowellenfrequenzen zusätzliche frequenzabhängige Verluste in den Metallelektroden auf [172]. Die ermittelten Verluste beschreiben nicht allein die Materialeigenschaften der BST-Schicht sondern vielmehr den Pt/BST/Pt-Varaktor



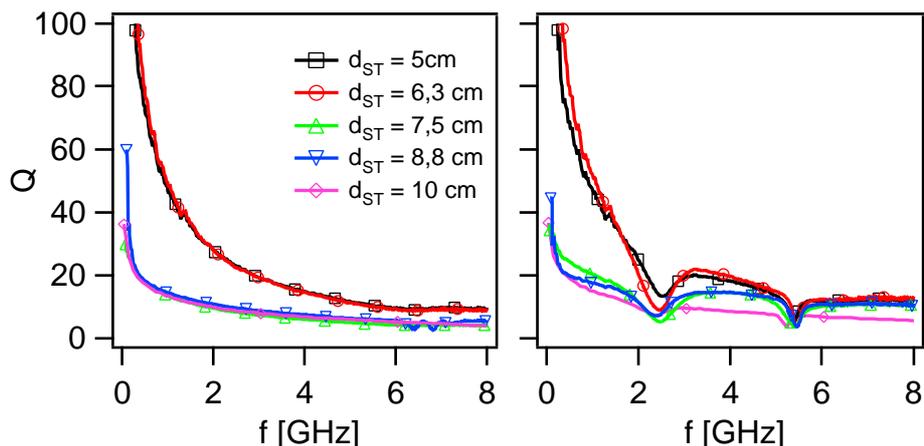
**Abbildung 5.15.:** Darstellung der im unteren GHz-Bereich gemessenen relativen Permittivitäten ohne anliegendes Steuerfeld (links) und mit anliegendem Steuerfeld von 500 kV/cm (rechts), der bei unterschiedlichen  $d_{ST}$  präparierten Pt/BST/Pt-Varaktoren.

mit seinen metallischen, akustischen sowie den dielektrischen Verlusten der BST-Schicht:

$$\frac{1}{Q} = \tan\delta_{\text{Gesamt}} \approx \tan\delta_{\text{Metall}} + \tan\delta_{\text{akustisch}} + \tan\delta_{\text{dielektrisch}} \quad (5.4)$$

Im Mikrowellenbereich dominieren mit steigender Frequenz die metallischen Verluste die Bauteileigenschaften [89]. In Abbildung 5.16 (links) sind die Qualitätsfaktoren der BST-Schichten nach Auslagern an Luft ohne anliegende Steuerspannung dargestellt. Wie auch bei den Messungen bei 1 MHz zeigen die BST-Schichten mit hohem Titanüberschuss ( $d_{ST} = 5$  und 6,3 cm) die geringsten Verluste und somit einen relativ hohen  $Q$ , während die BST-Schichten mit kleinem Ti-Überschuss ein geringeres  $Q$  aufweisen.

Abbildung 5.16 (rechts) zeigt die  $Q$ -Faktoren der BST-Varaktoren bei anliegendem Feld von 500 kV/cm. Auch hier sind die akustischen Resonanzen Anhand des Einbruchs des Qualitätsfaktors bei  $\approx 2,5$  und  $\approx 5,3$  GHz zu erkennen. Analog zu den bei 1 MHz erhaltenen Ergebnissen nimmt der  $Q$ -Faktor der bei  $d_{ST} \geq 7,5$  cm abgetrennten Schichten mit Anlegen des Steuerfeldes zu, solange der Frequenzbereich der akustischen Resonanzen nicht betrachtet wird.

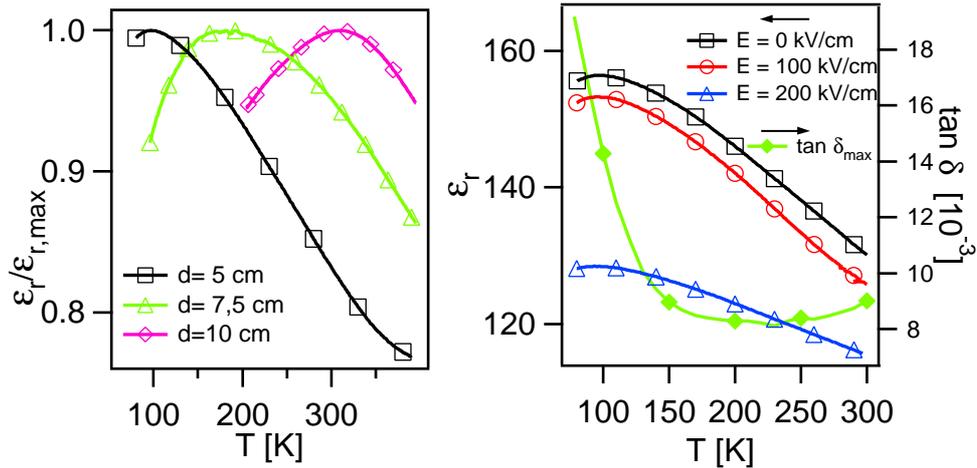


**Abbildung 5.16.:** Der Qualitätsfaktor  $Q$  der Pt/BST/Pt-Varaktoren ohne (links) und mit angelegtem Steuerfeld von 500 kV/cm (rechts). Bei angelegtem Steuerfeld sind die akustischen Resonanzen bei etwa 2,5 und 5,3 GHz zu erkennen.

#### 5.5.4. Temperaturabhängige Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften

Der Einfluss des Sputterabstands auf die dielektrischen Eigenschaften der Pt/BST/Pt-Varaktoren wurde durch temperaturabhängige, dielektrische Messungen (siehe Kapitel 4.4) weitergehend untersucht. In Abbildung 5.17 (links) sind der besseren Übersicht halber die auf das Maximum normierten relativen Permittivitäten in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  der untersuchten BST-Schichten gezeigt. Die Kurven der bei  $d_{ST} = 5$  cm, 7,5 cm bzw. 10 cm abgeschiedenen BST-Schichten weisen breite Maxima auf. Die breiten Maxima der relativen Permittivität mit relativ kleinen  $\varepsilon_{r,max} < 1000$ , verglichen zu keramischen Proben, sind typisch für paraelektrische oder ferroelektrische (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>-Dünnschichten [173–176]. Die geringen  $\varepsilon_r$  der Dünnschichten werden in der Literatur meist durch Bereiche kleiner relativer Permittivität des Ferro- bzw. Paraelektrikums an der Grenzfläche zu den Elektroden, so genannte „dead layers“, erklärt (siehe Kapitel 6). Für die breiten Maxima von  $\varepsilon_r$  wird eine inhomogene Verteilung verspannter Bereiche der Dünnschicht verantwortlich gemacht [173].

Die Lage des Maximums der relativen Permittivität der untersuchten BST-Dünnschichten verschiebt sich für kleiner werdende Sputterabstände  $d_{ST}$  von  $T \approx 310$  K für  $d_{ST} = 10$  cm auf  $\approx 100$  K für  $d_{ST} = 5$  cm. Für die nominelle Targetzusammensetzung von



**Abbildung 5.17.:** Auf das Maximum normierte relative Permittivitäten  $\varepsilon_{r,\max}$  in Abhängigkeit der Temperatur der bei unterschiedlichen Abständen zwischen Substrat und Target abgeschiedenen BST-Schichten (links). Die Abnahme der Steuerbarkeit und das Absinken des maximalen Verlustfaktors bei Temperaturen oberhalb von  $T(\varepsilon_{r,\max})$  ist für  $d_{ST} = 5$  cm gezeigt (rechts).

$\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$  liegt die Curietemperatur  $T_C$  bei 271 K und für das aus den RBS-Messungen bestimmte Ba/Sr Verhältnis von  $\approx 0,56/0,44$  bei 260 K [177]. Das Maximum der relativen Permittivität liegt für Einkristalle und Keramiken bei Temperaturen  $T > T_C$  und kann aus dem Schnittpunkt der reziproken relativen Permittivität mit der Abszisse bestimmt werden [67]. Für die BST-Dünnschichten wird ein derartiges Verhalten nicht beobachtet, so dass keine Curietemperaturen ermittelt werden können [173]. Die Curietemperatur sollte jedoch einige 10 K unterhalb von  $\varepsilon_{r,\max}$  liegen [173], so dass das Maximum der bei  $d_{ST} = 10$  cm abgeschiedenen, annähernd stöchiometrischen BST-Schicht von  $\approx 310$  K in etwa mit der für das Ba/Sr-Verhältnis von 0,56/0,44 erwarteten Curie-Temperatur von 260 K korrespondieren könnte.

Eine Verschiebung von  $\varepsilon_{r,\max}$  zu kleineren Temperaturen mit zunehmend diffuser werdendem Phasenübergang (breiter und flacher werdendem Maximum von  $\varepsilon_r$ ) ist auch bei BST-Pulverproben für Korngrößen kleiner 150 nm [178] oder für BST-Dünnschichten bei abnehmender Schichtdicke (kleiner 300 nm) bekannt [179]. Die in dieser Arbeit untersuchten BST-Schichten mit zu geringeren Temperaturen verschobenem  $\varepsilon_{r,\max}$  weisen Korngrößen  $\approx 200$  nm und Schichtdicken von 300 nm auf, so dass ein Zusammenhang mit den genannten Größeneffekten nicht vollständig ausgeschlossen werden kann.

In Abbildung 5.17 (rechts) sind die Abnahme der Steuerbarkeit und des Verlustfaktors bei Temperaturen oberhalb von  $\varepsilon_{r,\max}$  für  $d_{\text{ST}} = 5$  cm gezeigt. Anhand des Graphen ist die, mit Verschiebung des Maximums der relativen Permittivität zu kleineren Temperaturen, verringerte Steuerbarkeit und die reduzierten dielektrischen Verluste der bei kleinen  $d_{\text{ST}}$  abgeschiedenen BST-Schichten erkennbar. Dabei ist die Abnahme der Steuerbarkeit geringer als die des Verlustfaktors, wodurch sich der Materialqualitätsfaktor  $\eta = \tan\delta_{\max} \cdot \tau$  erhöht.

### 5.5.5. Diskussion der dielektrischen Eigenschaften

Die geringe *relative Permittivität* und *Steuerbarkeit* der bei  $d_{\text{ST}} = 5$  und 6,3 cm abgeschiedenen BST-Schichten steht vermutlich in Zusammenhang mit dem mittels RBS bestimmten hohen Titanüberschuss  $y = \frac{\text{Ti}}{\text{Ba}+\text{Sr}} - 1 \approx 0,27$  [13, 146, 148, 150] (siehe Tabelle 5.2). Yamamichi *et al.* fanden eine ähnlich starke Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften vom Titanüberschuss an gesputterten BST-Schichten. Durch Anheben des Titanüberschuss von  $y = 0$  auf  $y = 0,33$  konnte eine Abnahme von  $\varepsilon_r = 500$  auf  $\varepsilon_r = 250$  beobachtet werden [146]. TiO<sub>x</sub> hat ein geringeres  $\varepsilon_r$  als BST und ist nahezu unsteuerbar, so dass die gemachten Beobachtung durch eine Mischung aus stöchiometrischem BST und TiO<sub>x</sub> erklärt werden könnten.

Stemmer *et al.* versuchten die dielektrischen Eigenschaften von, einen Ti-Überschuss aufweisenden, BST-Schichten mittels eines Modells eines BST/TiO<sub>x</sub>-Gemischs zu beschreiben [150]. Aus den großen Abweichungen zwischen Messdaten und Modell schlossen die Autoren TiO<sub>x</sub> als alleinige Ursache für die Abnahme der relativen Permittivität aus und vermuteten vielmehr eine Verzerrung der Ti-O Oktaeder in der BST-Struktur, entweder direkt durch den Titanüberschuss hervorgerufene Punktdefekte, oder indirekt über Gitterverspannungen in der BST-Dünnschicht, als Ursache der Abnahme von  $\varepsilon_r$  mit steigendem Titangehalt.

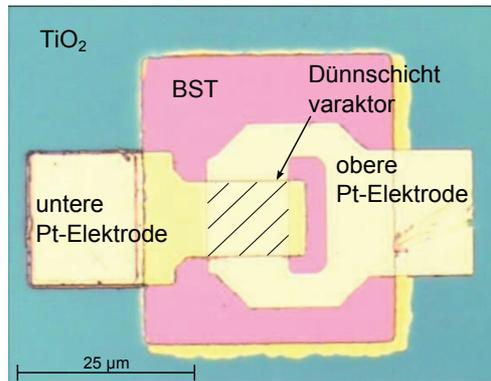
Das Absinken der relativen Permittivität und Steuerbarkeit der bei  $d_{\text{ST}} = 8,8$  und 10 cm abgeschiedenen BST-Schichten könnte mit der mittels AFM und XRD (siehe Tabelle 5.1 und Tabelle 5.3) gemessenen geringeren Korngröße, verglichen zu der bei  $d_{\text{ST}} = 7,5$  cm präparierten Schicht, in Zusammenhang stehen [178, 179]. Eine Korngröße von BST-Körnern von wenigen 100 nm führt zu einer Verringerung der relativen Permittivität als auch der Steuerbarkeit der BST-Schichten [179]. Zudem weisen bei hohem Sputterabstand und Sputterdruck abgeschiedene Schichten

größere Porositäten und geringere Dichten auf [180–182], was ebenfalls die effektive relative Permittivität verringert.

Die ausgeprägte *Asymmetrie des Verlustfaktors* sowie die später in Abschnitt 5.6.1 diskutierte, asymmetrische Leckstromcharakteristik der, bei kleinen  $d_{\text{ST}}$  präparierten Pt/BST/Pt-Varaktoren vor dem Auslagern, kann durch die unterschiedlichen Kontakteigenschaften am Pt/BST-Rückkontakt und dem BST/Pt-Frontkontakt erklärt werden. Nach der Deposition von Platin auf (sauberem) BST werden kleine Schottky-Barrierenhöhen gefunden, die durch einen Heizschritt in Sauerstoff vergrößert werden können, während sich am Rückkontakt bereits nach der BST-Deposition eine hohe Schottkybarriere ausbildet [183]. Dieses Thema wird ausführlich in Kapitel 7 behandelt.

Die *Hysterese* der relativen Permittivität (siehe 5.11) könnte mit einem diffusen Phasenübergang zwischen ferroelektrischer und paraelektrischer Phase der BST-Schicht [173, 184] und damit einhergehenden ferroelektrischen Bereichen der nominell paraelektrischen BST-Schicht in Zusammenhang stehen. Ursächlich hierfür könnten kleine Bereiche unterschiedlicher Verspannungen [173] oder auch eine inhomogene Verteilung von Ba und Sr in der BST-Schicht sein. Die *Hysterese* könnte jedoch auch durch die beschriebenen unterschiedlichen Grenzflächeneigenschaften an Front- und Rückkontakt hervorgerufen werden. Für letztere Möglichkeit spricht die Verringerung der Hysterese mit Heizen unter Anwesenheit von Sauerstoff und der damit einhergehenden Angleichung der Grenzflächeneigenschaften an Front- und Rückkontakt.

Die bei  $d_{\text{ST}} = 6,3 \text{ cm}$  präparierte BST-Schicht zeigt einen leicht geringeren *Materialqualitätsfaktor*  $\eta$  als die besten in der Literatur gefundenen Werte. Bei den zum Vergleich herangezogenen Varaktoren ist jedoch teilweise nicht näher angegeben, ob in die Berechnung des Materialqualitätsfaktors  $\tan\delta_{\text{max}}$  einfließt, was zu geringeren Werten für  $\eta$  führt. Des Weiteren konnten an die Pt/BST/Pt-Varaktoren mit mittels Photolithografie und Liftoff-Technik strukturierten Platin-Topoelektroden nur relativ geringe Steuerfeldstärken angelegt werden. Dies kann mit schlechteren Grenzflächeneigenschaften durch Einsatz von Photoresist und dadurch nicht möglichem Ausheizschritt in Sauerstoff vor Abscheidung des Platins erklärt werden. Zwar konnten an der bei  $d_{\text{ST}} = 6,3 \text{ cm}$  abgeschiedenen Probe eine Steuerbarkeit von 35 % und ein Verlustfaktor von  $\approx 0,0033$  bei einem Steuerfeld von  $667 \text{ kV/cm}$  gemessen werden, was einem sehr guten Materialqualitätsfaktor von etwa 105 entspricht.



**Abbildung 5.18.:** Auf einem  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -Substrat präparierter Pt/BST/Pt-Dünnschichtvaraktor mit mittels Photolithographie und Liftoff strukturierter unterer und oberer Pt-Elektrode sowie via  $\text{Ar}^+$ -Ionen-Ätzen strukturierter BST-Schicht.

Jedoch sind die Pt/BST/Pt-Varaktoren bei diesen Feldstärken nicht für längere Zeit stabil, was sich besonders bei den später beschriebenen  $I/V$ -Messungen bemerkbar macht, und weswegen für die vollständige dielektrische Untersuchung und  $I/V$ -Messungen eine geringere maximale Feldstärke von  $500 \text{ kV/cm}$  gewählt wurde. Bei dieser kleineren maximalen Feldstärke ergab sich ein etwas geringerer Materialqualitätsfaktor von 87, was noch ein (sehr) guter Wert ist.

Eine kurze Behandlung der, für die Strukturierung mittels Photolithographie und Liftoff teilweise mit Photolack beschichteten, BST-Probe mit einem Sauerstoffplasma oder auch ein kurzes Vorsputtern der Probe vor Aufbringen des Pt könnten dieses Problem lösen. Erstes führt, wie mittels XPS an einer aus dem UHV-System ausgeschleusten BST-Dünnschicht überprüft, zu einer kontaminationsfreien Oberfläche. Auf diese Weise weitergehend optimierte Pt/BST/Pt-Varaktoren konnten im Laufe der Arbeit jedoch nicht mehr untersucht werden. Des Weiteren ist ein Vorsputtern des Substrates zur Reinigung der Oberfläche in der verwendeten Sputterdepositionskammer nicht möglich. Für via Lithographie und Lift-off strukturierte Pt/BST/Pt-Varaktoren wäre die Umsetzung eines der genannten Verbesserungsvorschläge für eine Erhöhung der maximal anlegbaren Feldstärke und des damit ansteigenden, erreichbaren Materialqualitätsfaktors von Interesse.

Die Pt/BST/Pt-Dünnschichtvaraktoren weisen im anwendungsrelevanten GHz-Bereich durch Anlegen eines elektrischen Feldes *einschaltbare akustische Resonanzen* auf, welche für die Anwendungen als ein- und ausschaltbare Filter in der Mikrowellentechnik von Interesse sein könnten. Während die im GHz-Bereich bestimmten re-

lativen Permittivitäten der untersuchten Varaktoren weitgehend mit den bei 1 MHz ermittelten Werten übereinstimmen, steigt der *Verlustfaktor* mit zunehmender Frequenz an, was hauptsächlich mit Leitungsverlusten in den metallischen Elektroden in Zusammenhang steht. Für eine weitere Optimierung der Bauteileigenschaften im GHz-Bereich wurde mit der Präparation von Dünnschichtvaraktoren begonnen, welche mittels Photolithographie und Liftoff strukturierte untere und obere Pt-Elektroden sowie eine mittels  $\text{Ar}^+$ -Ätzen strukturierte BST-Schicht aufweisen (siehe Abbildung 5.18). Derartige Bauteile sind aufgrund der kürzeren Zuleitungen und der Möglichkeit, Varaktoren wesentlich geringerer Kapazität anzufertigen, sehr vielversprechend für eine Anwendung im GHz-Bereich.

Das *Maximum der relativen Permittivität* sinkt von  $\approx 310$  K für  $d_{\text{ST}} = 10$  cm auf 100 K für  $d_{\text{ST}} = 5$  cm ab. Der mögliche Einfluss des Titanüberschuss auf die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften der BST-Schicht soll kurz am Beispiel von MgO in BST erläutert werden. Für ein BST/MgO-Kompositmaterial, in welchem MgO zwischen den BST-Körnern eingebaut wird, sollte das Maximum der relativen Permittivität konstant bleiben und nur der absolute Wert der effektiven relativen Permittivität sinken [185]. Wird hingegen Mg auf Ti-Plätzen in die BST-Körner eingebaut, so verschiebt  $\varepsilon_{\text{r,max}}$  zu geringeren Temperaturen gemeinsam mit einer Verringerung der relativen Permittivität [186]. Wie beschrieben zeigen die BST-Schichten mit zunehmendem Ti-Überschuss eine Verschiebung des Maximums der relativen Permittivität zu geringeren Temperaturen. Ein Ti-Überschuss in den BST-Körnern ist wie in Abschnitt 5.3 erwähnt unwahrscheinlich, kann jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden.

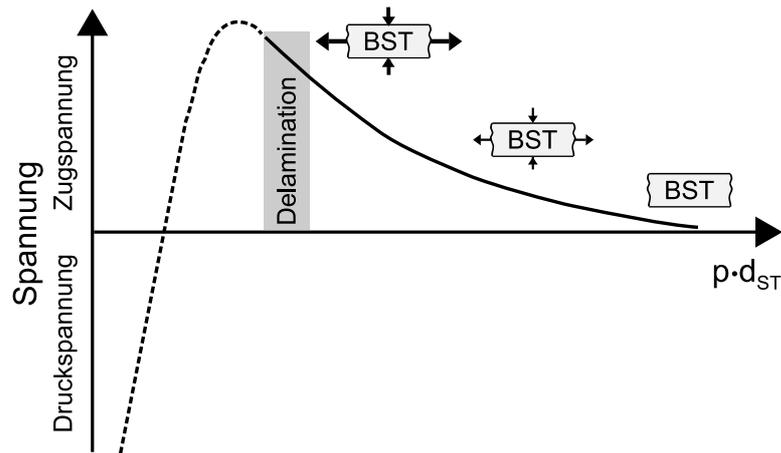
Eine weitere Erklärung für das Verschieben von  $\varepsilon_{\text{r,max}}$  zu geringeren Temperaturen mit kleiner werdendem  $d_{\text{ST}}$  wären Eigenspannungen der BST-Schicht. Für  $(\text{Pb,Zr})\text{TiO}_3$  und  $\text{BaTiO}_3$  sind Phasendiagramme bekannt, in denen durch den Spannungszustand Einfluß auf die Temperatur des Phasenüberganges zwischen den verschiedenen Kristallstrukturen und demnach auf die Curie-Temperaturen der Materialien genommen werden kann [187]. Durch geeignete Wahl des Substrates kann sogar in dem als reinem Einkristall keine Ferroelektrizität zeigenden  $\text{SrTiO}_3$  bei Raumtemperatur Ferroelektrizität induziert werden [188].

Für kleine Produkte aus Prozessdruck und Sputterabstand  $p \cdot d_{\text{ST}}$  (große Energie der auf das Substrat treffenden Spezies) während der Sputterdeposition von Materialien mit hohem Schmelzpunkt werden unter Druckspannungen stehende Dünnschichten

beobachtet [181, 182, 189, 190], was durch „atomares Kugelstrahlen“ (engl. atomic peening) erklärt wird [181, 189]. Hierbei werden durch auf das Substrat auftreffende, hochenergetische Teilchen Gitterdefekte erzeugt, welche Druckspannungen in der deponierten Schicht verursachen. Mit Ansteigen von  $p \cdot d_{\text{ST}}$  nehmen die Druckspannungen ab, bis schließlich Zugspannungen in der Schicht aufgebaut werden, die bei mittleren Werten von  $p \cdot d_{\text{ST}}$  ein Maximum erreichen. Dies wird mit einer zunehmenden Mikroporosität der abgeschiedenen Dünnschichten mit Absinken der Energie der auf das Substrat auftreffenden Teilchen und einer damit einhergehenden Zunahme der Korngrenzdicke erklärt, welche zu Zugspannungen in der Schichtebene führt [191, 192]. Mit weiterem Ansteigen von  $p \cdot d_{\text{ST}}$  wird eine zusätzliche Zunahme der Porosität beobachtet, mit welcher die Zugspannungen abnehmen und sich schließlich ein neutraler Spannungszustand einstellt [182, 190, 192]. Hierbei ist die Lage des Maximums der Zugspannungen über  $p \cdot d_{\text{ST}}$  abhängig von der Form des Magnetrons, den Massen der Target- und der Prozessgasatome und wurde im Fall der für die Anfertigung dieser Arbeit verwendeten planaren Sputterkathoden zu  $p \cdot d_{\text{ST}} \approx 4$  bzw.  $\approx 8 \text{ Pa}\cdot\text{cm}$  für mittels Ar gesputtertes Cr [181] bzw. Cu [190] beobachtet.

Zwar konnte der Spannungszustand der für diese Arbeit abgeschiedenen BST-Schichten nicht verlässlich bestimmt werden. Jedoch erlauben die Beobachtung von Rissen sowie Delamination der BST-Schichten unterhalb  $p \cdot d_{\text{ST}} = 25 \text{ Pa}\cdot\text{cm}$  ( $p = 5 \text{ Pa}$ ,  $d_{\text{ST}} = 5 \text{ cm}$ ) sowie die relativ hohen Werte von  $p \cdot d_{\text{ST}}$  den Schluss, dass die in dieser Arbeit untersuchten BST-Schichten mit Abnahme von  $d_{\text{ST}}$  zunehmend unter Zugspannungen in Schichtebene und somit unter Druckspannungen entlang der Schichtnormalen stehen, was in Abbildung 5.19 schematisch dargestellt ist.

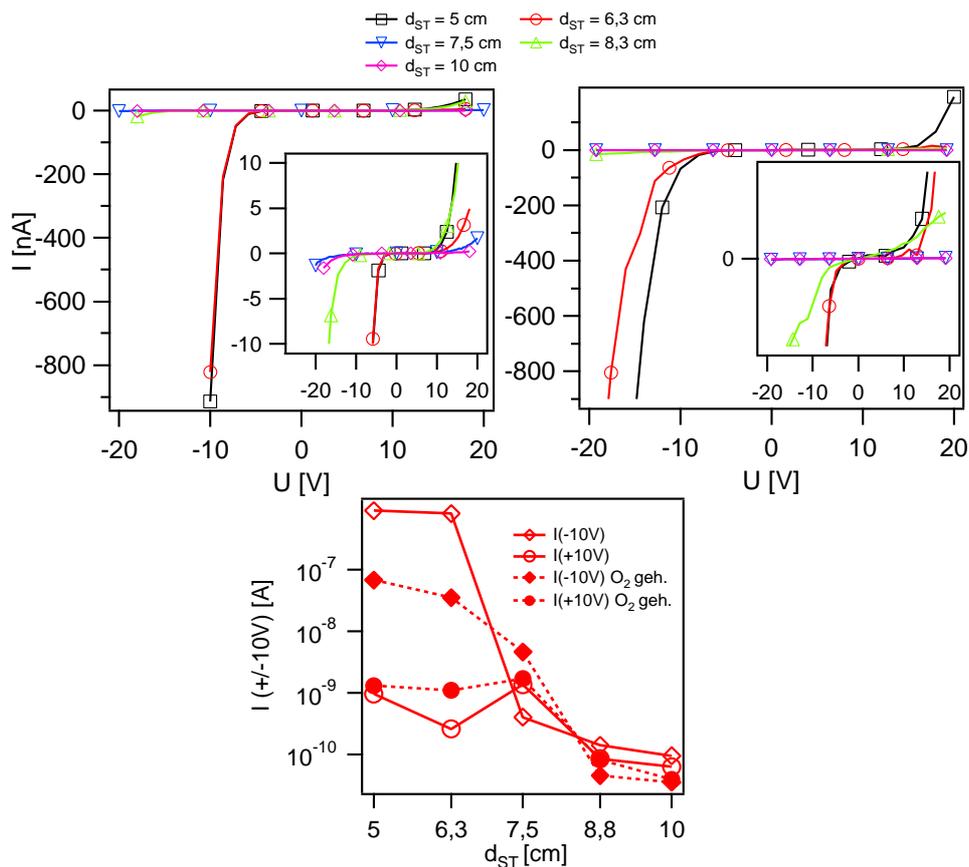
SrTiO<sub>3</sub>-Dünnschichten zeigen unter Zugspannungen eine spontane Polarisation (Ferroelektrizität) in Schichtebene, wobei der Übergang zwischen „paraelektrischer“ und „ferroelektrischer“ Phase mit zunehmenden Zugspannungen zu höheren Temperaturen verschoben ist. Unter Druckspannungen stehende SrTiO<sub>3</sub>-Dünnschichten zeigen wiederum eine spontane Polarisation entlang der Schichtnormalen, wobei ebenfalls die Übergangstemperatur zwischen „paraelektrischer“ und „ferroelektrischer“ Phase mit ansteigenden (Druck-)Spannungen zunimmt [188]. Somit wird im Falle von dielektrischen Messungen entlang der Schichtnormalen, wie sie für die Anfertigung dieser Arbeit durchgeführt wurden, für Zugspannungen in der Schichtebene ein Absinken der Übergangstemperatur [193] und folglich auch des Maximums



**Abbildung 5.19.:** Schematische Darstellung des Spannungszustands der BST-Schichten in Abhängigkeit vom Produkt aus Prozessdruck  $p$  und Depositionsabstand  $d_{ST}$ . Mit kleiner werdendem  $p \cdot d_{ST}$  nehmen die Zugspannungen in Schichtebene zu, bis bei ausreichend kleinen  $p \cdot d_{ST}$  Delamination der BST-Filme auftritt.

der relativen Permittivität erwartet. Dies deckt sich mit der experimentell gemachten Beobachtung, dass das Maximum der relativen Permittivität mit abnehmendem  $d_{ST}$  zu niedrigeren Temperaturen verschiebt. Vereinfacht ausgedrückt könnte das Absinken der Übergangstemperatur durch die mit Druckspannungen einhergehende Erhöhung der Kraftkonstanten und daraus resultierende Zunahme der Frequenz des transversal optischen Phononenzweigs niedrigster Frequenz entlang der Schichtnormale erklärt werden. Der Anstieg von  $\omega_{TO}$  könnte auch mit der Abnahme von relativer Permittivität, Steuerbarkeit und dielektrischen Verlusten für  $d_{ST} < 7,5$  cm in Zusammenhang gebracht werden (siehe Abschnitt 2.3.4).

Da es an den Si/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Pt(111)/BST-Schichtsystemen nicht gelang, den Spannungszustand aus der Röntgenbeugung verlässlich zu ermitteln (siehe Abschnitt 5.4.2), kann die Frage nach der Ursache der Verschiebung des Maximums der relativen Permittivität mit kleiner werdendem Sputterabstand nicht abschließend beantwortet werden. So bleibt offen, ob der Titanüberschuss in den BST-Schichten für das Verschieben des Maximums zu tieferen Temperaturen ursächlich ist oder nur gleichzeitig mit einer Zunahme der Zugspannungen in Schichtebene der BST-Dünnefilme mit Abnahme des Sputterabstands einhergeht.



**Abbildung 5.20.:** Darstellung der Leckströme der bei unterschiedlichen  $d_{\text{ST}}$  abgeschiedenen BST-Schichten nach Abscheidung der oberen Pt-Elektroden (links) und nach Heizen an Luft (rechts). Die bei  $\pm 10$  V ermittelten Leckströme sind in Abhängigkeit von  $d_{\text{ST}}$  vor und nach Heizen der Varaktoren an Luft aufgetragen (unten). Eine positive Spannung entspricht dabei einer an der oberen Elektrode angelegten positiven Spannung.

## 5.6. Elektrische Eigenschaften

### 5.6.1. Leckströme

Zur Untersuchung des Einflusses des Auslagerns auf die elektrischen Eigenschaften der BST-Varaktoren wurden, wie in Abschnitt 4.4 beschrieben, Messungen der Leckströme an den in Abschnitt 5.5.2 aufgeführten Proben durchgeführt. In Abbildung 5.20 (oben links) sind die  $I/V$ -Messungen der Pt/BST/Pt-Varaktoren nach Aufbringen der oberen Pt-Elektrode dargestellt. Mit geringer werdendem Abstand  $d_{\text{ST}}$  während der BST-Dünnschichtdeposition steigen die gemessenen Leckströme

an. Der Anstieg ist einerseits mit dem Ti-Überschuss (siehe Abschnitt 5.3) und andererseits mit der Dotierung (siehe Abschnitt 5.6.2) korreliert. Die Leckströme der bei  $d_{\text{ST}} = 5$  und  $6,3$  cm präparierten Varaktoren weisen, wie auch für den Verlustfaktor beobachtet (siehe Abschnitt 5.5.2), eine starke Asymmetrie auf. Sie zeigen bei einer angelegten Steuerspannung von  $-8$  V bzw. einem elektrischen Feld von  $-266$  kV/cm Leckströme größer  $350$  nA<sup>2</sup>, während die Leckströme für positive Steuerspannungen um mehrere Zehnerpotenzen geringer sind.

Nach 30-minütigem Heizen an Luft bei  $600$  °C (siehe Abbildung 5.20 (oben rechts)) nimmt die Asymmetrie der Leckströme ab. Die bei  $d_{\text{ST}} = 5$  und  $6,3$  cm präparierten Varaktoren zeigen nun einen Leckstrom von  $350$  nA erst bei  $-12,7$  bzw.  $-15$  V (entspricht einem elektrischen Feld von  $-420$  bzw.  $-500$  kV/cm). In Abbildung 5.20 (unten) sind zusätzlich die bei  $\pm 10$  V gemessenen Leckströme nach Aufbringen der Elektrode sowie nach Heizen in Luft in Abhängigkeit von  $d_{\text{ST}}$  aufgetragen.

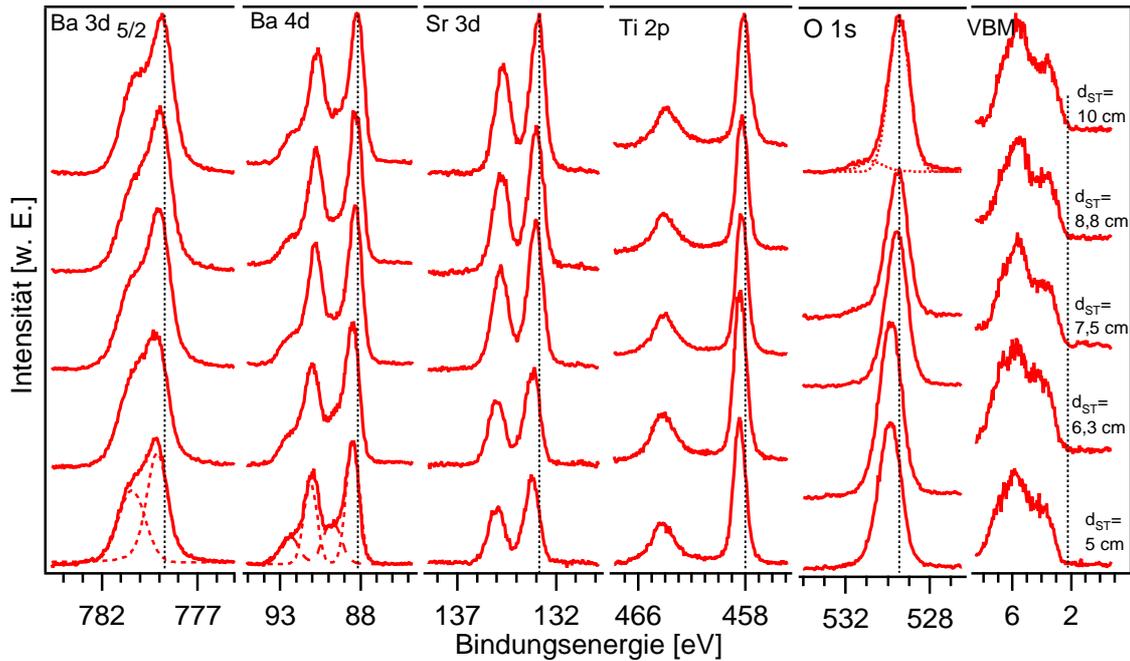
### 5.6.2. Elektronische Oberflächeneigenschaften

Die Photoelektronenspektroskopie kann, wie in Abschnitt 5.3 gezeigt, zur Bestimmung der oberflächennahen Zusammensetzung verwendet werden. Des Weiteren bietet die Photoelektronenspektroskopie die Möglichkeit die elektronischen Eigenschaften an kontaminationsfreien Probenoberflächen zu untersuchen. Wie aus Abbildung 5.3 erkennbar, zeigen die *in-situ* abgeschiedenen BST-Schichten nicht die typischen Kohlenwasserstoffadsorbate und erlauben somit die Untersuchung der Oberflächeneigenschaften ohne vorherigen Reinigungsschritt, etwa durch Heizen in Sauerstoff, Verwenden eines Sauerstoffplasmas oder Sputtern der Oberfläche mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen, wie es bei *ex-situ* präparierten Proben notwendig ist. Insbesondere die letztgenannte Methode führt jedoch bei Oxiden zu Änderungen der elektronischen Struktur durch präferentielles Sputtern von Sauerstoff und Zerstören der kristallinen Ordnung an der Oberfläche [194, 195].

In Abbildung 5.21 sind die untergrundkorrigierten Detailspektren der BST-Hauptemissionen sowie die Valenzbänder der bei  $T_{\text{sub}} = 650$  °C,  $p = 5$  Pa,  $x_{\text{O}_2} = 1\%$  und

---

<sup>2</sup>Entspricht einer Stromdichte  $J = I/A$  von  $600$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  bei der verwendeten Kontaktfläche von  $5,04 \cdot 10^{-5}$   $\text{cm}^2$



**Abbildung 5.21.:** Detailspektren der Hauptemissionen sowie des Valenzbandes der bei  $T_{\text{sub}} = 650^\circ\text{C}$ ,  $p = 5\text{ Pa}$ ,  $x_{\text{O}_2} = 1\%$  unter Variation von  $d_{\text{ST}}$  auf Pt abgeschiedenen BST-Schichten. Die zwei Komponenten der Ba-Emission sind an den für  $d_{\text{ST}} = 5\text{ cm}$  aufgenommenen Spektren gezeigt, während die erst bei größeren  $d_{\text{ST}}$  auftretende Sauerstoffschulter für  $d_{\text{ST}} = 10\text{ cm}$  angedeutet wird. Die gestrichelten senkrechten Linien dienen zur besseren Erkennbarkeit der Bindungsenergieverschiebung mit steigendem  $d_{\text{ST}}$ .

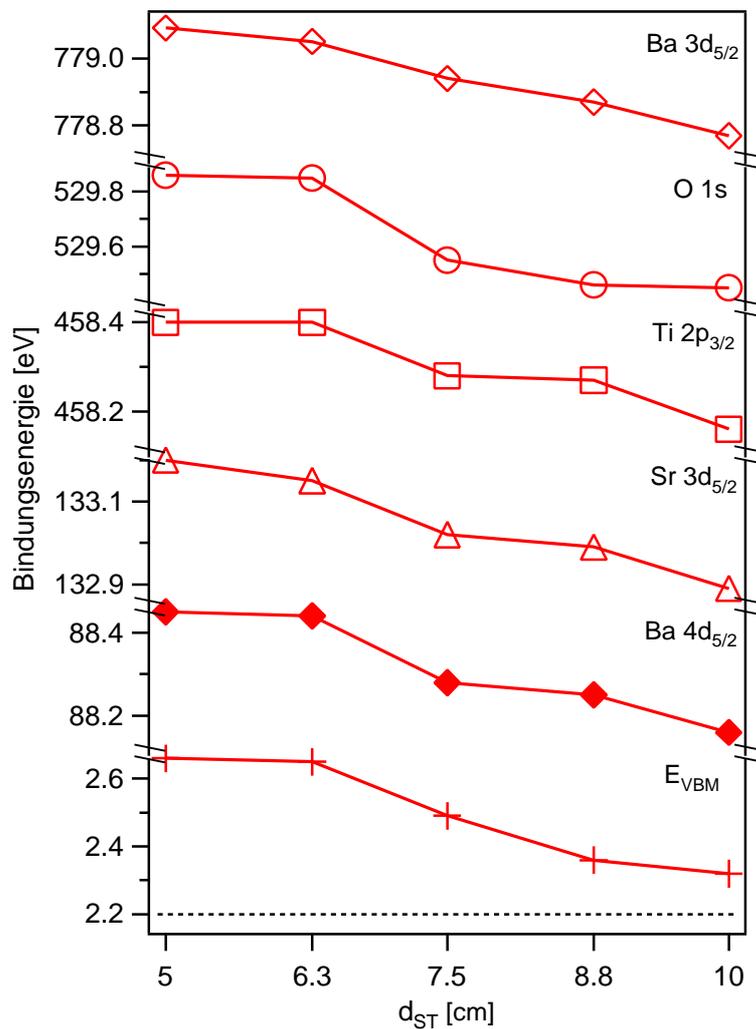
unterschiedlichen  $d_{ST}$  auf Pt abgeschiedenen BST-Schichten dargestellt. Die aufgenommenen Spektren der verschiedenen BST-Dünnschichten zeigen weitgehend identische Formen. Die Bindungsenergien variieren durch eine unterschiedliche Lage des Fermi-niveaus in der Bandlücke leicht. Die Anpassung der experimentell bestimmten Spektren zur genauen Bestimmung der Bindungsenergien und der Halbwertsbreiten geschah unter Verwendung von Voigt-Funktionen [196], welche eine Faltung von Gauss- und Lorentzfunktion darstellen.

Das Ba 3d-Dublett zeigt eine Spin-Bahn Aufspaltung von 15,3 eV, so dass nur die Ba 3d<sub>5/2</sub>-Komponente im Detail aufgezeichnet wurde. Diese weist für alle präparierten Schichten zwei Komponenten auf. Die Komponente höherer Intensität liegt bei etwa 789,1 eV ( $d_{ST} = 5$  cm) und zeigt eine Halbwertsbreite von 1,0 eV, während die Nebenkomponekte bei 1,3-1,4 eV höherer Bindungsenergie liegt und eine etwas größere Halbwertsbreite von 1,3 eV mit etwa 2/3 der Intensität der Hauptkomponente aufweist. Das Ba 4d-Dublett zeigt eine Spin-Bahn-Aufspaltung von 2,6 eV, so dass sowohl die Ba 4d<sub>5/2</sub> als auch Ba 4d<sub>3/2</sub>-Emission zu erkennen sind. Wie auch die Ba 3d-Emission zeigt die Ba 4d-Emission zwei Komponenten. Eine Hauptkomponente bei 88,4 eV mit einer Halbwertsbreite von 0,9 eV und eine, bei 1,2-1,3 eV höheren Bindungsenergien liegende, Komponente mit einer Halbwertsbreite von 1,2 eV und etwa 1/2 der Intensität der Hauptkomponente. Die zwei Ba-Komponenten werden in Kapitel 6 näher beleuchtet. Das Sr 3d-Dublett zeigt eine Spin-Bahn-Aufspaltung von 1,75 eV und kann durch eine Komponente einer Halbwertsbreite von 0,9 eV beschrieben werden. Das Ti 2p-Dublett weist eine Spin-Bahn-Aufspaltung von 5,8 eV auf. Die Halbwertsbreite der Ti 2p<sub>3/2</sub>-Emission ist mit 0,9 eV deutlich kleiner als die der Ti 2p<sub>1/2</sub>-Emission mit einer Halbwertsbreite von 1,6 eV. Die größere Halbwertsbreite der Ti 2p<sub>1/2</sub>-Emission kann durch final-state-Effekte erklärt werden [197]. Bei Bindungsenergien von 472 und 478 eV liegen hier nicht dargestellte Emissionen, bei denen es sich um Shake-Up Satelliten der Ti Emission handelt [197], die für diese Arbeit nicht von Interesse sind. Die O 1s-Emissionen der bei  $d_{ST} = 5 - 7,5$  cm abgeschiedenen BST-Schichten weisen nur eine Komponente bei 529,9 eV mit einer Halbwertsbreite von 1,3 eV auf. Die bei  $d_{ST} = 8,8$  bzw. 10 cm präparierten Schichten zeigen zudem eine kleine Emission bei größeren Bindungsenergien. Das Fehlen der Sauerstoffschulter für kleine  $d_{ST}$  könnte durch das Vorhandensein der amorphen TiO<sub>x</sub>-Phase an der Oberfläche erklärt werden, welche keine zweite Sauerstoffkomponente bei höheren Bindungsenergien zeigt [198].

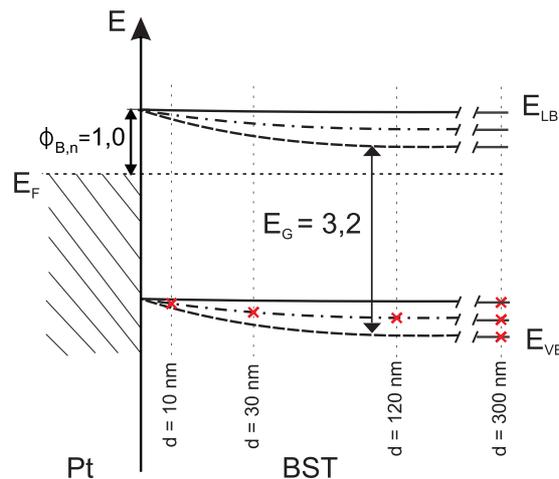
Mit zunehmendem  $d_{\text{ST}}$  verschieben alle Emissionen inklusive des Valenzbandmaximums parallel zu geringeren Bindungsenergien. In Abbildung 5.22 sind die Bindungsenergien der Hauptemissionen sowie der Abstand zwischen der Energie des Valenzbandmaximums und der Fermienergie  $E_{\text{F}} - E_{\text{VBM}}$  der unter Variation von  $d_{\text{ST}}$  auf Pt abgeschiedenen BST-Schichten dargestellt. Aus der Lage der Bindungsenergien der Rumpfniveaus und der Kenntnis des Abstands zwischen Valenzbandmaximum und Fermienergie kann aus den Ba, Sr, Ti und O-Emissionen direkt auf  $E_{\text{F}} - E_{\text{VBM}}$  geschlossen werden. Aus den gemessenen Werten ergeben sich  $E_{\text{Ba}3\text{d}-\text{VBM}} = 776,45 \pm 0,04 \text{ eV}$ ,  $E_{\text{Ba}4\text{d}-\text{VBM}} = 85,81 \pm 0,06 \text{ eV}$ ,  $E_{\text{Sr}3\text{d}-\text{VBM}} = 130,55 \pm 0,05 \text{ eV}$ ,  $E_{\text{Ti}2\text{p}-\text{VBM}} = 455,81 \pm 0,07 \text{ eV}$  und  $E_{\text{O}1\text{s}-\text{VBM}} = 527,14 \pm 0,06 \text{ eV}$ . Für die Ba-Emission wurden jeweils die Komponenten mit höherer Intensität (niedriger Bindungsenergie) verwendet, die dem Volumen der Proben zugeordnet ist. Die Fehler sind aus den Standardabweichungen der Bindungsenergieunterschieden für die unterschiedlichen Proben ermittelt. Der Abstand zwischen den Rumpfniveaus und dem Valenzbandmaximum ist materialspezifisch [130] und wird bei den im folgenden Kapitel beschriebenen Grenzflächenuntersuchungen zur Bestimmung der Position des Valenzbandmaximums aus der Bindungsenergie der Rumpfniveaus verwendet. Damit kann  $E_{\text{F}} - E_{\text{VBM}}$  bestimmt werden, auch wenn die Valenzbandemissionen des BST durch Valenzbandzustände des aufgebrachtten Metalles überlagert werden.

Die Lage der Fermienergie an der Oberfläche ist im Allgemeinen abhängig von den Kontakteigenschaften der Schicht mit dem verwendeten Substrat. Auf metallischen Substraten mit kleiner Austrittsarbeit, wie etwa Ta mit  $\Phi = 4,25 \text{ eV}$  [199], bildet BST nur eine geringe Schottkybarriere für die Elektronen am Rückkontakt aus (siehe Abschnitt 2.4). Auf Grund der geringen Ladungsträgerkonzentration des BST kann annähernd von einer Flachbandsituation ausgegangen werden [132]. Eine 200 nm dicke, bei  $T_{\text{sub}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 5 \text{ Pa}$ ,  $x_{\text{O}_2} = 1 \%$  und  $d_{\text{ST}} = 5 \text{ cm}$  auf Ta präparierte, BST-Schicht zeigt  $E_{\text{F}} - E_{\text{VBM}} = 3,1 \text{ eV}$ , was bei einer Bandlücke von 3,2 eV einem Fermienergielevel nahe dem Leitungsbandminimum entspricht. Analog dazu weisen auf 0,05 wt % Nb-dotierten SrTiO<sub>3</sub>-Einkristallen abgeschiedene BST-Schichten ein  $E_{\text{F}} - E_{\text{VBM}}$  von  $\approx 3,0 \text{ eV}$  auf. Im Gegensatz dazu bildet auf Pt abgeschiedenes BST eine hohe Schottkybarriere von 1,0 eV am Kontakt aus ( $E_{\text{F}} - E_{\text{VBM}} = 2,2 \text{ eV}$ , siehe Kapitel 7).

Wie aus Abbildung 5.22 ersichtlich, weisen die auf Platin abgeschiedenen BST-Schichten Abstände zwischen Fermienergie und Valenzbandmaximum von  $2,32 \pm$



**Abbildung 5.22.:** Bindungsenergien der Rumpfniveaus und des Abstands zwischen Fermienergie und dem Valenzbandmaximum  $E_F - E_{VBM}$  der bei  $T_{\text{sub}} = 650^\circ\text{C}$ ,  $p = 5\text{ Pa}$ ,  $x_{\text{O}_2} = 1\%$  unter Variation von  $d_{ST}$  auf Pt abgeschiedenen BST-Schichten. Im Falle der Ba und O  $1s$ -Emissionen sind die Bindungsenergien der Komponenten höchster Intensität aufgeführt. Mit zunehmendem  $d_{ST}$  verschieben alle Emissionen um etwa  $0,3\text{ eV}$  zu kleineren Bindungsenergien. Die Position der Fermienergie am Pt-Substratkontakt ist durch die gestrichelte Linie angedeutet. Die Bandverbiegung kann direkt aus der Differenz zwischen  $E_F - E_{VBM}$  und der Lage der Fermienergie am Rückkontakt von  $2,2\text{ eV}$  abgelesen werden.



**Abbildung 5.23.:** Schematische Darstellung des Banddiagramms der bei  $d_{ST} = 10$  nm (durchgezogene Linie),  $d_{ST} = 7,5$  nm (punktgestrichelte Linie) und  $d_{ST} = 5$  nm (gestrichelte Linie) auf Pt abgeschiedenen BST-Schichten. Mit kleiner werdendem  $d_{ST}$  nimmt die Bandverbiegung in der BST-Schicht zu. Die experimentell ermittelten Werte für  $E_F - E_{VBM}$  sind im Banddiagramm durch Kreuze angedeutet. Die Zunahme der Bandverbiegung mit kleiner werdendem  $d_{ST}$  ist in Abbildung 5.22 aus dem größer werdendem Abstand zwischen  $E_F - E_{VBM}$  und der Lage der Fermienergie am Rückkontakt von 2,2 eV ersichtlich.

0,05 eV ( $d_{ST} = 10$  nm) bis  $2,66 \pm 0,05$  eV ( $d_{ST} = 5$  nm) auf. Für die bei  $d_{ST} = 10$  nm abgeschiedene Schicht bedeutet dies einen nahezu flachen Verlauf der Bänder von der Substratgrenzfläche mit  $E_F - E_{VBM} = 2,2$  eV zur Oberfläche der  $\approx 300$  nm dicken Schicht mit  $E_F - E_{VBM} \approx 2,3$  eV. Der Anstieg von  $E_F - E_{VBM}$  mit abfallendem  $d_{ST}$  kann durch eine zunehmende Bandverbiegung auf Grund einer steigenden Dotierkonzentration erklärt werden.

Das Vorhandensein einer solchen Bandverbiegung am Kontakt zwischen Pt und der abgeschiedenen BST-Schicht kann durch die schichtdickenabhängige Bestimmung der Lage des Valenzbandmaximums an der Oberfläche einer BST-Dünnschicht, abgeschieden bei  $T_{sub} = 650$  °C,  $p = 5$  Pa,  $x_{O_2} = 1\%$  und  $d_{ST} = 7,5$  nm auf Pt, bestätigt werden.  $E_F - E_{VBM}$  steigt von 2,16 eV für  $d = 10$  nm auf 2,41 eV ( $d = 30$  nm) und 2,49 eV ( $d = 120$  nm) auf den Wert der 300 nm dicken, unter gleichen Bedingungen präparierten Schicht an (siehe Abbildung 5.22). In Abbildung 5.23 ist ein schematisches Banddiagramm der bei verschiedenen  $d_{ST}$  auf Pt abgeschiedenen BST-Schichten dargestellt. Ein ähnliches Verhalten für auf Pt abgeschiedene BST-Schichten wurde auch von Copel *et al.* beobachtet [200].

Die Weite der Verarmungsrandschicht  $W$  ist generell mit der Dotierkonzentration  $N_D$  wie folgt verknüpft [132]:

$$W = \sqrt{\frac{2 \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r}{e \cdot N_D} V_d} \quad (5.5)$$

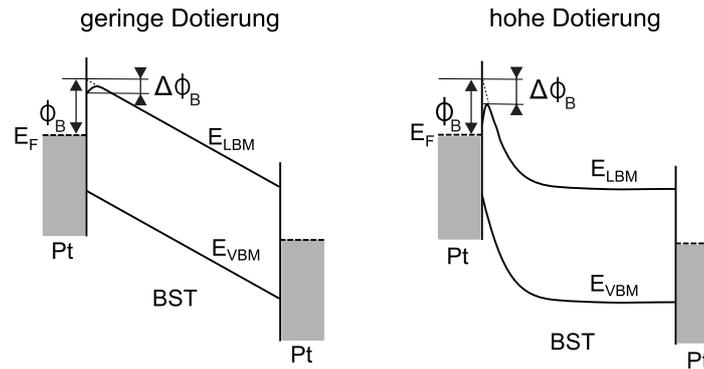
Für die bei  $d_{ST} = 7,5 \text{ cm}$  abgeschiedene BST-Schicht kann für eine angenommene Weite der Raumladungszone von 120 nm, einer Bandverbiegung  $V_d$  von 0,3 V sowie einer relativen Permittivität  $\varepsilon_r$  von 468 eine Dotierkonzentration von etwa  $1 \cdot 10^{18} / \text{cm}^3$  abgeschätzt werden.

### 5.6.3. Diskussion der elektrischen Eigenschaften

Die Pt/BST/Pt-Varaktoren zeigen mit kleiner werdendem Substrat zu Target-Abstand  $d_{ST}$  während der BST-Deposition eine Zunahme des *Leckstromes*, welche sowohl mit dem ansteigenden *Titanüberschuss* (siehe Abschnitt 5.3) als auch mit der Zunahme der *Dotierung* korreliert sind. Der Anstieg des Leckstromes mit Abnahme von  $d_{ST}$  könnte demnach mit einer amorphen, leitfähige  $\text{TiO}_x$ -Phase zwischen den BST-Körnern (siehe Abschnitt 5.3) in Zusammenhang gebracht werden [150].

Der Stromtransport durch den Pt/BST/Pt-Varaktor wird, wie in Abschnitt 2.3.5 erwähnt, durch die Emission von Ladungsträgern über die Schottky-Barriere dominiert. Die Pt/BST/Pt-Varaktoren bestehen aus zwei Rücken an Rücken liegenden (engl. back-to-back) Schottky-Barrieren, wobei der Stromtransport über die in Rückwärts-Richtung polarisierte Diode gesteuert wird. Die Zunahme der Leckströme mit fallendem  $d_{ST}$  könnte durch den mit der Dotierung ansteigenden Schottky-Effekt erklärt werden. Der Schottky-Effekt beschreibt das Absenken der effektiven Barrierenhöhe mit Anlegen eines elektrischen Feldes durch ein Bildpotential, was für Metall/Halbleiter-Grenzflächen abhängig von der Dotierung des Halbleiters ist [201]. Für die bei  $d_{ST} \geq 8,8 \text{ cm}$  abgeschiedenen, nahezu Flachbandsituation aufweisenden BST-Schichten ist die Abhängigkeit des Leckstrodichte von der Feldstärke nach Zafar *et al.* gegeben [202]:

$$J = \alpha T^{3/2} E \mu \left( \frac{m^*}{m_0} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{\phi_B}{k_B T} \right) \exp \left( \frac{q}{k_B T} \sqrt{\frac{qE}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_\infty}} \right) \quad (5.6)$$



**Abbildung 5.24.:** Schematische Banddiagramme für einen Pt/BST/Pt-Varaktor mit Flachbandsituation, wie es für undotiertes BST zu erwarten wäre (links) sowie für dotiertes BST mit gebogenen Bändern (rechts). Der Stromtransport geschieht durch Injektion von Ladungsträgern über die rückwärtige (linke) Barriere, die für das dotierte BST stärker durch den Schottky-Effekt abgeschwächt ist.

Der Prä-Exponentialfaktor  $A^*T^2$  wurde hierbei von Zafar *et al.* im Falle der verwendeten Gleichung für dünne BST-Schichten modifiziert und die von Zafar *et al.* gegebenen Werte für  $\alpha = 3 \cdot 10^{-4} \text{As}/(\text{cm}^3\text{K}^{3/2})$ , die elektronische Mobilität  $\mu = 0,001 \text{cm}^2/(\text{Vs})$ , die effektive Masse der Elektronen  $m^*/m_0 = 5$  und eine relative Permittivität bei optischen Frequenzen  $\epsilon_\infty = 4,7$  sowie die experimentell bestimmte Barrierenhöhe von 1,0 eV verwendet. Für ein elektrisches Feld von  $-333 \text{kV}/\text{cm}$  (entspricht einer Spannung von  $-10 \text{V}$ ) ergibt sich eine Leckstromdichte von  $2 \cdot 10^{-6} \text{A}/\text{cm}^2$ , welche sich sehr gut mit den experimentell beobachteten Werten von  $7 \cdot 10^{-7}$  bzw.  $9 \cdot 10^{-7} \text{A}/\text{cm}^2$  für  $d_{ST} = 8,8$  bzw.  $10 \text{cm}$  deckt.

Der Anstieg der Leckstromdichte um mehrere Größenordnungen mit kleiner werdendem  $d_{ST}$  könnte, wie in Abbildung 5.24 schematisch dargestellt, mit der mit steigender Dotierung verbundenen zunehmenden Verringerung der Barrierenhöhe  $\Delta\phi_B$  durch eine größere Steigung des Potentialverlaufs am rückwärtigen Pt/BST-Kontakt in Zusammenhang gebracht werden.

Die Pt/BST/Pt-Varaktoren, basierend auf bei kleinem Substrat zu Target Abstand  $d_{ST} = 5$  und  $6,3 \text{cm}$  präparierten BST-Schichten, zeigen um mehrere Größenordnungen geringere Leckströme vor Heizen des BST/Pt-Kontaktes an Luft bei Anlegen eines positiven elektrischen Feldes an die obere Elektrode verglichen mit Anlegen eines negativen Feldes. Geht man davon aus, dass die Leckströme durch Injektion von Elektronen am Pt/BST-Kontakt verursacht werden, so bedeutet die Asymmetrie,

dass die Injektion am oberen Kontakt wesentlich leichter möglich ist als am unteren. Dies steht in Einklang mit der beobachteten *Asymmetrie der Barrierenhöhen* nach Aufbringen der oberen Pt-Elektrode (siehe Abbildung 7.25 in Abschnitt 7.6).

Die Leckströme der bei größeren  $d_{\text{ST}}$  präparierten BST-Schichten sind annähernd symmetrisch, was wie auch für das Fehlen der Asymmetrie der Gütefaktoren der bei  $d_{\text{ST}} \geq 7,5$  nm präparierten Schichten nach Abscheiden der oberen Elektrode durch verschiedene Oberflächeneigenschaften erklärt werden kann (siehe Abschnitt 5.5.2). Die Adsorption von Kohlenwasserstoffen auf den bei großen  $d_{\text{ST}}$  präparierten BST-Schichten mit geringem Titanüberschuss ist wesentlich ausgeprägter als bei den mit kleinem  $d_{\text{ST}}$  abgeschiedenen Schichten mit hohem Titanüberschuss. Die Adsorbate könnten die Oberfläche der BST-Schichten vor der Bildung von Defekten während der Pt-Abscheidung schützen und somit zu einer großen Schottkybarriere und symmetrischen Barrierenhöhen führen.

Die Abnahme der Asymmetrie der Leckströme und der Gütefaktoren der bei kleinem  $d_{\text{ST}}$  abgeschiedenen BST-Schichten mit Heizen in sauerstoffhaltiger Atmosphäre könnte analog zur Verringerung der Hysterese (siehe Kapitel 5.5.2) durch eine Angleichung der Schottkybarrierenhöhen am oberen und unteren Kontakt der Pt/BST/Pt-Varaktoren erklärt werden, welche in Kapitel 7 näher erläutert wird.

## 5.7. Zusammenfassung der BST-Schichteigenschaften

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmalig im Fachgebiet Oberflächenforschung dünne Perowskitschichten mittels RF-Magnetronspütern präpariert. Die Eigenschaften der hergestellten BST-Schichten sind vergleichbar mit den in der Literatur beschriebenen und zeigen für optimierte Schichten Materialqualitätsfaktoren nahe den besten berichteten Werten.

Die Eigenschaften der abgeschiedenen BST-Schichten weisen eine starke Abhängigkeit von den Depositionsparametern, vorwiegend vom Abstand zwischen Substrat und Target während der Schichtdeposition  $d_{\text{ST}}$ , auf. Mit kleiner werdendem Sputterabstand nimmt der Titangehalt der BST-Schichten stark zu (siehe Abbildung 5.25 (a)). Dies kann auf Re-evaporation von auf der Oberfläche kondensiertem

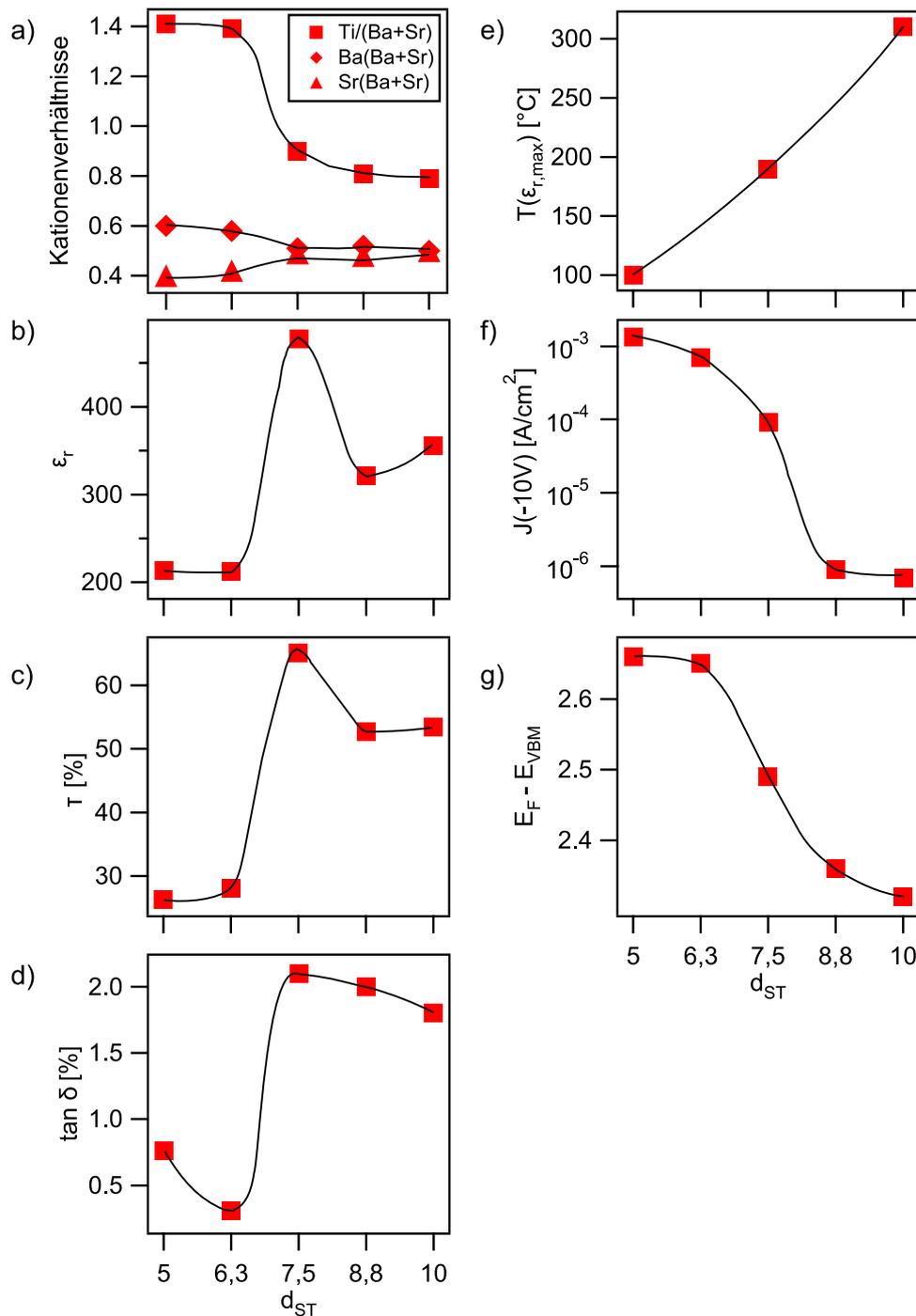
Ba und Sr zurückgeführt werden. Ba und Sr weisen in der metallischen Form geringere Dampfdrücke als Ti auf und verdampfen mit abnehmendem  $d_{ST}$  (zunehmender Depositionsrates) von der Oberfläche, ohne mit Sauerstoff reagieren zu können.

Neben der Variation der Zusammensetzung wird eine stetige Abnahme der mittleren quadratischen Rauigkeit mit kleiner werdendem  $d_{ST}$  sowie eine deutliche Reduzierung der Korngröße für große  $d_{ST}$  beobachtet.

Der Zusammenhang der (di)elektrischen Eigenschaften der BST-Schichten mit den mikroskopischen Eigenschaften wie Struktur, Morphologie und Zusammensetzung ist komplex und ist Gegenstand der aktuellen Forschung. Die hierzu durchgeführten Untersuchungen dienten vorwiegend der generellen Charakterisierung der Schichteigenschaften. Eine weitergehende Aufklärung des Zusammenhanges zwischen strukturellen und dielektrischen Eigenschaften hätte wesentlich detailliertere Untersuchungen erfordert, die in dieser Arbeit jedoch nicht vorgesehen waren.

In Abbildung 5.25 sind die Variation der Zusammensetzung, der dielektrischen Eigenschaften (relative Permittivität, Steuerbarkeit, Verlustfaktor und Lage des Maximums der relativen Permittivität) sowie der elektrischen Eigenschaften (Größe der Leckströme und Lage des Valenzbandmaximums) in Abhängigkeit von  $d_{ST}$  zusammengefasst. Die Abnahme der relativen Permittivität, der Steuerbarkeit und des Verlustfaktors mit sinkendem Sputterabstand, ausgehend von  $d_{ST} = 7,5$  cm, ist mit einer starken Zunahme des Titangehaltes in den BST-Schichten sowie mit einer Verschiebung des Maximums der relativen Permittivität zu niedrigeren Temperaturen korreliert. Inwiefern hierfür die Änderung des Titanüberschuss direkt oder aber eine Variation des Spannungszustands der BST-Schichten verantwortlich ist, kann nicht abschließend geklärt werden. Weitere Untersuchungen zur Charakterisierung der mechanischen Spannungen – aus der Krümmung mit BST beschichteter Wafer sowie Röntgenmessungen an, auf geeigneten Substraten epitaktisch aufgewachsenen, BST-Schichten scheinen vonnöten, um diese Fragestellung beantworten zu können. Der Abfall der relativen Permittivität und der Steuerbarkeit der bei großen  $d_{ST}$  präparierten BST-Schichten kann auf eine Abnahme der Korngröße und geringere Dichte der BST-Schichten zurückgeführt werden.

Mit kleiner werdendem Sputterabstand nehmen sowohl die Leckströme der Pt/BST/Pt-Varaktoren als auch die Dotierung der BST-Schichten zu, was mit einer amorphen, leitfähigen TiO<sub>x</sub>-Phase zwischen den Körnern oder mit einer ansteigenden



**Abbildung 5.25.:** Abhängigkeit der mit XPS bestimmten Zusammensetzung (a), der relativen Permittivität  $\epsilon_r$  (b), der Steuerbarkeit  $\tau$  (c), des Verlustfaktors  $\tan \delta$  nach Auslagern in Sauerstoff (d), der Temperatur des Maximums der relativen Permittivität  $T(\epsilon_{r,max})$  (e), der Leckstromdichte  $J$  bei -10 V nach Auslagern in Sauerstoff (f) sowie die Lage des Valenzbandmaximums (g) von  $d_{ST}$ . Die durchgezogenen Linien dienen zur Verdeutlichung der Verläufe der aufgeführten Eigenschaften.

Dotierung des BST durch Sauerstoffleerstellen erklärt werden kann. Heizen der Pt/BST/Pt-Varaktoren in sauerstoffhaltiger Atmosphäre nach Aufbringen der oberen Pt-Elektrode führt (teilweise) zu einer starken Abnahme der Asymmetrie als auch des Absolutwertes der Leckströme, welche mit einer Verringerung des Verlustfaktors einhergeht. Im Gegensatz dazu scheinen die mit kleiner werdendem  $d_{ST}$  ansteigenden Leckströme den Verlustfaktor der BST-Schichten kaum zu beeinflussen.

Die Abnahme der Asymmetrie und des Absolutwertes der Leckströme und des Verlustfaktors sowie die Abnahme der Hysterese der relativen Permittivität könnte durch eine Angleichung der Schottky-Barrierenhöhen am oberen und unteren Kontakt der Pt/BST/Pt Varaktoren erklärt werden (siehe Kapitel 7).

## 6. Barium-Oberflächenkomponente

### 6.1. Einführung

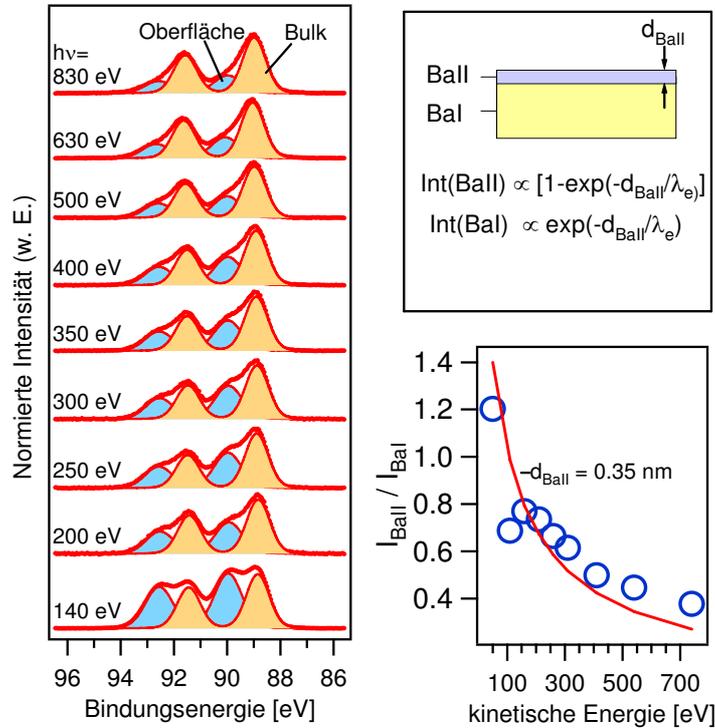
Bei der Photoemission von BST-Schichten werden typischerweise zwei Komponenten in der Ba-Emission beobachtet, während die Ti- und Sr-Emissionen jeweils durch eine Komponente zu beschreiben sind (siehe Abbildung 5.21). Dies ist insofern bemerkenswert, als Barium in BST durchweg als  $\text{Ba}^{2+}$  eingebaut ist. In der Literatur finden sich mehrere Erklärungsversuche für das Vorhandensein zweier Bariumkomponenten, welche jedoch aufgrund der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen weitgehend ausgeschlossen werden können. Eigenen Experimenten an *in-situ* abgeschiedenen BST-Schichten sowie Literaturdaten [203–208] kann entnommen werden, dass die bei kleineren Bindungsenergien liegende Hauptkomponente (BaI) der Volumenphase und die bei größeren Bindungsenergien liegende Nebenemission (BaII) einer Oberflächenkomponente zuzuordnen sind.

In Abbildung 6.1 (links) sind mittels Synchrotron-XPS bei verschiedenen Anregungsenergien aufgenommene Ba 4d-Spektren einer etwa 50 nm dicken, auf Pt abgeschiedenen, Bariumtitanatschicht gezeigt. Wie in Abschnitt 3.3.1 erläutert nimmt die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen  $\lambda_e$  mit sinkender kinetischer Energie (KE) ab und erreicht bei etwa 50 eV ihr Minimum. Somit weist die XPS für die Ba 4d-Emission eine maximale Oberflächenempfindlichkeit bei einer Anregungsenergie von  $h\nu = 140$  eV auf <sup>1</sup>. Mit zunehmender Oberflächenempfindlichkeit steigt die Intensität der BaII-Komponente bei größeren Bindungsenergien relativ zur BaI-Komponente an, so dass die BaII-Emission zweifelsfrei der Oberfläche und die BaI-Emission dem Volumen der Bariumtitanatschicht zuzuordnen ist.

Für den Hochtemperatursupraleiter  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  wurden ähnliche Beobachtungen gemacht [209–213]. Die Ba-Emissionen zeigen auch für dieses Material zwei Komponenten, wobei die bei kleineren Bindungsenergien liegende Komponente

---

<sup>1</sup> $\text{KE} = h\nu - \text{EB} - \Phi_{\text{Spektrometer}}$



**Abbildung 6.1.:** Entwicklung der auf das Maximum normierten Ba 4d-Emission einer Bariumtitanat-Schicht mit absteigender Anregungsenergie  $h\nu$  und damit größer werdender Oberflächenempfindlichkeit, aufgenommen mittels Synchrotron-XPS. Mit zunehmender Oberflächenempfindlichkeit steigt die Intensität der der Oberfläche zugeordneten BaII-Komponente relativ zu der dem Volumen zugeschriebenen BaI-Komponente an (links). Anhand des Modells einer kontinuierlichen Oberflächenschicht homogener Dicke (BaII) auf einer Volumenschicht (BaI) kann auf die Dicke der Oberflächenschicht geschlossen werden (oben rechts). Die Intensitätsverhältnisse der Ba-Komponenten ermittelt aus den links dargestellten Spektren sind in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Photoelektronen gezeigt. Die durchgezogene Linie entspricht den zu erwartenden Intensitätsverhältnissen einer 0,35 nm dicken, der BaII-Emission zugeordneten Oberflächenschicht.

als  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Volumenphase und die bei größeren Bindungsenergien liegende als Oberflächenphase anderer Zusammensetzung interpretiert wurden [209]. Die Ursache hierfür ist, wie im Falle von BST, nicht abschließend verstanden. Für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  wurden sowohl eine Kontamination mit  $\text{BaCO}_3$  [210, 211] als auch die Bildung von  $\text{BaCuO}_2$  [212] an der Oberfläche für das Vorhandensein der BaII-Emission verantwortlich gemacht. Des Weiteren begründeten Steiner *et al.* das Auftreten der beiden Ba-Komponenten mit Sauerstoffleerstellen [213]. Die Komponente bei kleinen Bindungsenergien wurde vollständig mit Sauerstoff koordiniertem  $\text{Ba}^{2+}$  zugeordnet. Als Ursache für die bei höheren Bindungsenergien liegende Komponente wurden mit Sauerstoffleerstellen umgebene  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen angenommen, die eine kleinere Polarisierbarkeit und damit Abschirmungsenergie als die vollständig mit Sauerstoff umgebenen  $\text{Ba}^{2+}$  aufweisen.

## 6.2. Mögliche Ursachen der Oberflächenkomponente

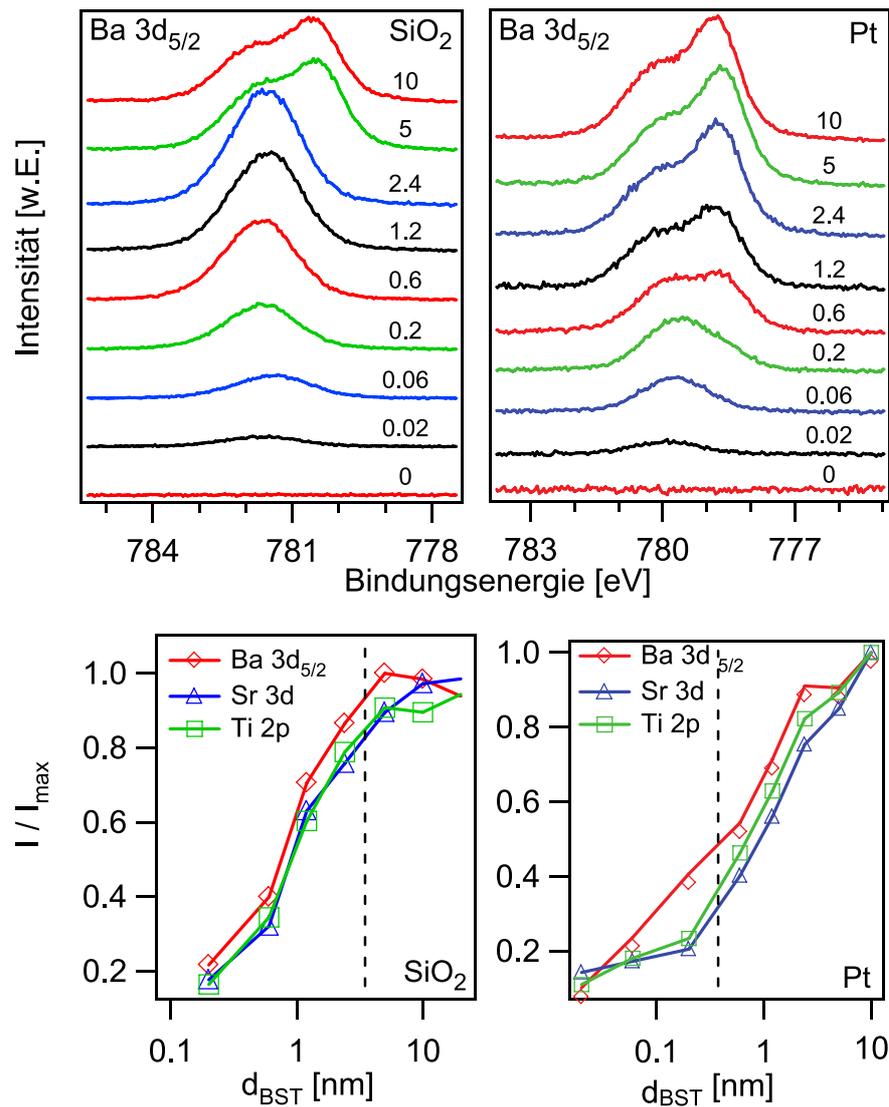
Im Folgenden sind die in der Literatur angeführten Ursachen für das Auftreten der beiden Ba-Komponenten bei BST aufgeführt und diskutiert.

### Dünne $\text{BaCO}_3$ -Schicht auf der Oberfläche [203, 214–216]

Die für diese Arbeit angefertigten *in-situ* abgeschiedenen BST-Schichten sind frei von Kontaminationen wie in Abbildung 5.3 exemplarisch gezeigt. Obwohl keine C 1s-Emission zu erkennen ist, zeigt die Ba-Emission der BST-Schicht zwei Komponenten, so dass  $\text{BaCO}_3$  als Ursache für das Auftreten der zwei Ba-Komponenten definitiv ausgeschlossen werden kann.

### Dünne amorphe BaO [203] oder BST-Schicht auf der Oberfläche

Mittels *in-situ* XPS-Untersuchungen des schrittweisen Aufwachsens von dünnen BST-Schichten auf Pt als auch auf  $\text{SiO}_2$ -Substraten können neue Erkenntnisse über den Hintergrund der 2 Ba-Komponenten erlangt werden. Als Abscheideparameter wurden hierfür folgende Depositionsparameter benutzt:  $T_{\text{sub}} = 650^\circ\text{C}$ ,  $p = 5\text{ Pa}$ ,  $x_{\text{O}_2} = 1\%$  und  $d_{\text{ST}} = 9\text{ cm}$ . In Abbildung 6.2 sind die Ba  $3d_{5/2}$ -Emission sowie der Verlauf der auf das Maximum normierten Intensitäten der Ba, Sr und Ti-Emissionen für BST, deponiert auf Pt bzw.  $\text{SiO}_2$ , in Abhängigkeit von der Schichtdicke gezeigt. Für kleine BST-Schichtdicken bis etwa 0,2 nm auf Pt bzw. 2,4 nm auf  $\text{SiO}_2$  zeigt



**Abbildung 6.2.:** Entwicklung der  $Ba\ 3d_{5/2}$ -Emission mit zunehmender BST-Schichtdicke in nm, gleichzeitig abgeschieden auf  $SiO_2$  (oben links) und auf Pt (oben rechts). Zu Beginn der BST-Deposition ist jeweils nur eine Ba-Komponente zu erkennen. Mit zunehmender BST-Schichtdicke spaltet die Ba-Emission in die bekannten BaI und BaII-Komponenten auf. Der Übergang ist substratabhängig und liegt für  $SiO_2$  zwischen 2,4 und 5 nm bzw. für Pt zwischen 0,2 und 0,6 nm. Des Weiteren sind die auf das jeweilige Maximum normierten Intensitäten der  $Ba\ 3d_{5/2}$ , Sr 3d und Ti 2p-Emissionen in Abhängigkeit von der BST-Schichtdicke abgeschieden auf  $SiO_2$  (unten links) bzw. Pt (unten rechts) dargestellt. Der Übergang von einer zu zwei Ba-Komponenten ist durch eine gestrichelte senkrechte Linie angedeutet. Als Abscheideparameter wurden  $T_{\text{sub}} = 650\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 5\text{ Pa}$ ,  $x_{O_2} = 1\%$  und  $d_{ST} = 9\text{ cm}$  gewählt.

die Ba-Emission nur eine Komponente und spaltet bei größeren Schichtdicken in die bekannten BaI und BaII-Komponenten auf.

Die Ba-Emission weist für die unterschiedlichen Komponenten charakteristische Abstände zur O 1s-Emission auf. Vor Aufspalten der Ba-Emission liegt der Abstand zwischen der Ba  $3d_{5/2}$  und der O 1s-Emission  $\Delta E_{\text{Ba-O}}$  bei  $249,9 \pm 0,1$  eV. Nach Ausbilden der beiden Ba-Komponenten werden Energiedifferenzen zwischen der BaI  $3d_{5/2}$  und O 1s-Emission von  $\Delta E_{\text{BaI-O}} = 249,3 \pm 0,1$  eV sowie zwischen BaII  $3d_{5/2}$  und O 1s von  $\Delta E_{\text{BaII-O}} = 250,7 \pm 0,1$  eV beobachtet. Für BaO wurde eine Bindungsenergieabstand  $\Delta E_{\text{Ba } 3d_{5/2}\text{-O}}$  von 251,2 eV berichtet [217] und mittels eigener Messungen zu  $\Delta E_{\text{Ba } 3d_{5/2}\text{-O}} = 248,6$  eV bestimmt. Der Literaturwert ist nur 0,5 eV größer als  $\Delta E_{\text{BaII-O}}$ , so dass BaO als Ursache für das Auftreten zweier Ba-Komponenten nicht vollständig ausgeschlossen werden kann. Allerdings nehmen die normierten Intensitäten der Ba, Sr und Ti-Emissionen mit steigender Schichtdicke nahezu gleichmäßig zu. Es ist also keine abrupte Änderung der Zusammensetzung zu beobachten, wie sie beim Auftreten einer vermuteten amorphen BaO-Phase nach Aufspalten der Ba-Emission zu erwarten wäre. Die rasche und gleichmäßige Zunahme der Ba, Sr und Ti-Intensitäten deutet zudem auf ein Lagenwachstum der BST-Schichten auf  $\text{SiO}_2$  hin. Der etwas langsamere Anstieg auf Pt könnte auf ein dreidimensionales Inselwachstum oder auf einen geringen Haftkoeffizienten auf Pt zurückzuführen sein. Wegen des Verlaufs der Intensitäten sowie des unterschiedlichen Bindungsenergieabstands  $\Delta E_{\text{Ba-O}}$  von BST und BaO ist amorphes Bariumoxid als Ursache für das Auftreten der Oberflächenkomponente eher unwahrscheinlich.

Anstelle einer amorphen BaO-Schicht könnte auch eine amorphe BST-Schicht als Ursache für das Auftreten der beiden Ba-Komponenten in Frage kommen. Bei 200 °C abgeschiedene amorphe BST-Schichten, deren Röntgendiffraktogramme keinerlei BST-Reflexe aufweisen (siehe Kapitel 5.4) sowie auch mittels  $\text{Ar}^+$ -Ionen bombardierte und wahrscheinlich amorphe BST-Oberflächen zeigen nur eine Ba-Emission. Zum Vergleich sind in Tabelle 6.1 die Bindungsenergieabstände zwischen Ba  $3d_{5/2}$  und O 1s-Emission  $\Delta E_{\text{Ba-O}}$  für die bei 200 °C präparierten und mittels  $\text{Ar}^+$  gesputterten BST-Schichten sowie für die dünnen BST-Schichten auf  $\text{SiO}_2$  und Pt (siehe Abbildung 6.2) vor und nach Aufspalten aufgeführt.

Die Bindungsenergieabstände betragen  $\Delta E_{\text{Ba-O}} = 250 \pm 0,1$  eV in allen Fällen, in denen nur eine Ba-Komponente beobachtet wird. Das Vorhandensein einer einzelnen Ba-Komponente zu Beginn der BST-Abscheidung vor Aufspalten der Ba-Emission

**Tabelle 6.1.:** Bindungsenergie­differenz zwischen  $Ba\ 3d_{5/2}$  und  $O\ 1s$ -Emission für die bei  $200\ ^\circ C$  abgeschiedene,  $Ar^+$ -gesputterte und dünne BST-Schichten abgeschieden auf  $SiO_2$  und Pt vor (tf-va) und nach Aufspalten (tf-na) der Ba-Emission. Des Weiteren sind die Bindungsenergie­differenzen für BaO aus Referenz [217] sowie aus eigenen Messungen beigefügt.

Probe	$\Delta E_{Ba-O}$	
200 °C	249,89	
Ar <sup>+</sup>	250,11	
tf-va(SiO <sub>2</sub> )	249,92	
tf-va(Pt)	250,08	
BaO [217]	251,2	
BaO	248,6	
	$\Delta E_{BaI-O}$	$\Delta E_{BaII-O}$
tf-na(SiO <sub>2</sub> )	249,25	250,76
tf-na(Pt)	249,31	250,88

könnte auf eine fehlende Ausbildung der Perowskitstruktur zurückzuführen sein. Für die verwendeten Pt und  $SiO_2$ -Substrate werden durch voneinander abweichendes Aufwuchsverhalten des BST leicht unterschiedliche Beobachtungen gemacht. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von bei  $400\ ^\circ C$  via PLD auf  $SiO_2$  abgeschiedenen BST-Schichten zeigen eine mehrere Nanometer dicke amorphe Zwischenschicht [218], während mittels Magnetronsputtern [219] und MOCVD [220] bei  $650\ ^\circ C$  auf Pt abgeschiedene BST-Schichten eine atomar scharfe Grenzfläche ohne Hinweis auf eine Grenzflächenschicht aufweisen. Entsprechend spaltet die Ba-Emission für auf  $SiO_2$  abgeschiedene BST-Schichten erst für Schichtdicken oberhalb 2,4 nm auf, während auf Pt abgeschiedene BST-Schichten schon bei Ausbilden ihrer elektronischen Struktur bei Erreichen in etwa der Dicke einer Einheitszelle eine Aufspaltung der Ba-Emission zeigen. Für auf  $SrTiO_3$ -Einkristallen aufgewachsene  $BaTiO_3$ -Schichten wurden ähnliche Beobachtungen für die Ba-Emission wie für die auf Pt abgeschiedenen BST-Schichten gemacht [221]. Aufgrund der beschriebenen Beobachtungen, insbesondere der unterschiedlichen  $\Delta E_{Ba-O}$  wird amorphes BST als Ursache für das Auftreten der Oberflächenkomponente ausgeschlossen.

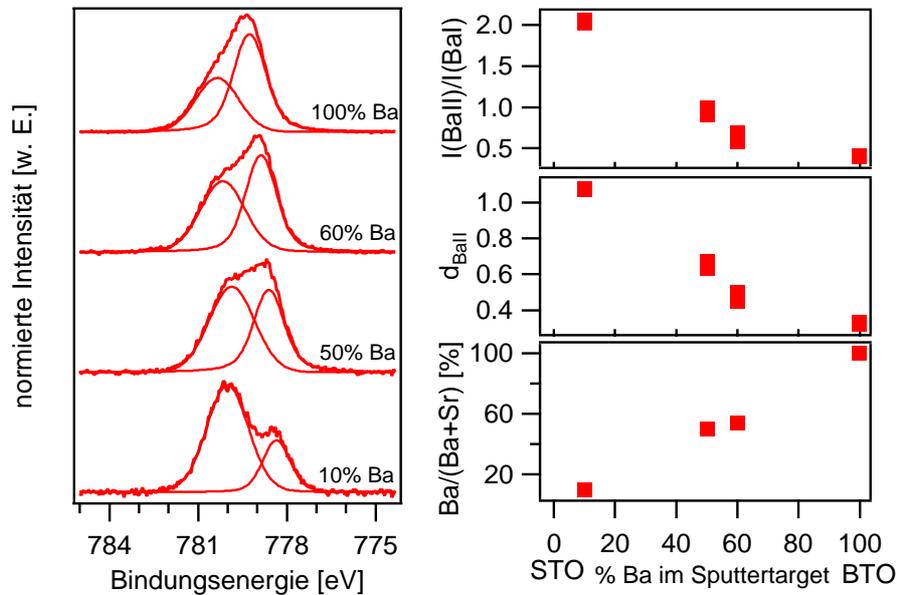
### Oberflächen-Rumpfniveaushiftung [204, 205]

Atome können an Oberflächen eine Verschiebung ihrer Rumpfniveaus zeigen [128]. Dieser als Oberflächen-Rumpfniveaushiftung bezeichnete Effekt kann durch Einfluß auf Anfangs- oder Endzustand in der Photoelektronenspektroskopie verur-

sacht werden. Im ersten Falle ist eine Änderung des (elektrostatischen) Madelungpotentials an der Oberfläche für die Verschiebung der Rumpfniveaus verantwortlich [222]. Im letztgenannten Fall führt an der Oberfläche eine im Vergleich zum Volumen unterschiedlich starke Polarisierung der Umgebung des Photolochs zu einer Verschiebung der Energie des Photoelektrons [223].

Wäre eine Oberflächen-Rumpfniveaushiftung für das Auftreten der zwei Bariumkomponenten verantwortlich, sollte sich die Intensität der Oberflächenkomponente BaII durch Ba-Atome erklären lassen, die entweder unmittelbar an der Oberfläche oder maximal aus der obersten Lage  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  mit der Dicke einer Einheitszelle stammen. In Abbildung 6.1 (rechts) wird ein Modell einer kontinuierlichen Oberflächenschicht homogener Dicke  $d_{\text{BaII}}$ , welche der BaII-Emission zugeordnet wird, auf einer der BaI-Komponente zugeschriebenen Volumenmaterial zur Beschreibung des Intensitätsverhältnisses angewendet. Hierbei wird von einer homogenen Bariumverteilung in der gesamten Schicht ausgegangen. Mit diesem Modell kann die Schichtdicke aus dem Quotienten der Intensitäten der BaII- und BaI-Emissionen ermittelt werden. Die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen wird hierbei nach Cumpson und Seah [224] bestimmt und im Falle der Labor-XPS der Winkel von  $45^\circ$  zwischen Probennormalen und Analysator berücksichtigt. In Abbildung 6.1 (unten rechts) sind die Intensitätsverhältnisse der zwei Ba-Komponenten der Ba 4d-Emission in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Photoelektronen dargestellt. Anhand des beschriebenen Modells kann eine Dicke der BaII-Oberflächenschicht von  $\approx 0,35$  nm für die  $\text{BaTiO}_3$ -Schicht ermittelt werden.

Hudson *et al.* fanden ein ähnliches Verhalten für die Oberflächen von im Vakuum gespaltenen Bariumtitanat-Einkristallen [204]. Sie berichteten über eine Aufspaltung der Ba-Emissionen und begründeten diese mit einer etwa 0,4 nm dicken Schicht mit unterkoordiniertem Ba an der Oberfläche, welche zu einer Oberflächen-Rumpfniveaushiftung führt. Die für eine Oberflächen-Rumpfniveaushiftung relativ hohe Schichtdicke von 0,4 nm [129] wurde von den Autoren unterkoordiniertem Ba an BaO-terminierten Oberflächen sowie unterkoordiniertem Ba in der zweiten Atomebene an  $\text{TiO}_2$ -terminierten Oberflächen und Leerstellen in der ersten Atomebene zugeschrieben. Um mit diesem Modell die relative Intensität der BaII-Emission von  $\text{BaTiO}_3$  zu erklären, müssten alle Ba-Ionen in der zweiten Atomebene unterkoordiniert sein, was als nicht wahrscheinlich erscheint.



**Abbildung 6.3.:** Auf das Maximum normierte, untergrundkorrigierte  $\text{Ba } 3d_{5/2}$ -Spektren einer dünnen  $\text{BaTiO}_3$  sowie mehrerer BST-Schichten mit Ba/Sr-Verhältnissen von 10/90, 50/50 und 60/40. Mit abnehmendem Ba-Gehalt der Schichten ist eine relative Zunahme der BaII-Komponente zu erkennen. Die Spektren wurden *in-situ* am DAISY-MAT mit monochromatischer  $\text{AlK}_\alpha$  Strahlung unter einem Emissionswinkel von  $45^\circ$  aufgenommen (links). Intensitätsverhältnisse der Ba-Komponenten sowie daraus bestimmte Schichtdicken  $d_{\text{BaII}}$  in Abhängigkeit des Bariumgehalts des Sputtertargets sowie das mittels XPS bestimmte Ba/(Ba+Sr)-Verhältnis der BST-Schichten (rechts). Für die Schichtdickenbestimmung wurde eine mittlere freie Weglänge der Photoelektronen von 1,36 nm benutzt.

In Abbildung 6.3 (links) sind untergrundkorrigierte, auf das Maximum normierte  $Ba\ 3d_{5/2}$ -Spektren auf Pt-Substraten abgeschiedener, dünner BST-Schichten gezeigt. Die Schichten wurden durch Magnetronspütern unter Verwendung von Targets mit unterschiedlichen Zusammensetzungen ( $Ba/Sr = 100:0, 60:40, 50:50$  und  $10:90$ ) hergestellt. Die Spektren zeigen eindeutig, dass mit geringer werdendem Bariumgehalt der BST-Schichten die Intensität der der Oberfläche zugeordneten Ba-Emission relativ zur Volumenemission ansteigt. Die Intensitätsverhältnisse der zwei Ba-Komponenten sowie aus dem 2-Schicht Modell (siehe Abbildung 6.1) bestimmten Schichtdicken  $d_{BaII}$  sind in Abbildung 6.3 (rechts) graphisch dargestellt.

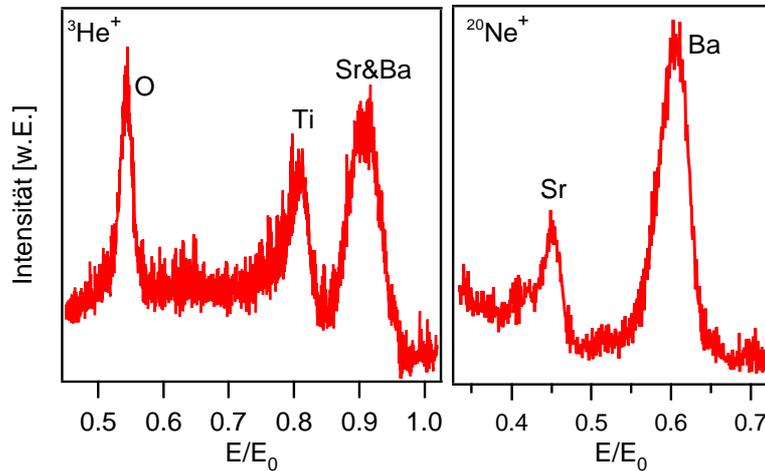
Die Dicke der Oberflächenschicht liegt für reines Bariumtitanat bei etwa 0,35 nm, was in Einklang mit dem mittels Synchrotron-XPS (siehe Abbildung 6.1) bestimmten Wert steht. Mit geringer werdendem Bariumgehalt steigt  $d_{BaII}$  bis auf  $\approx 1,1$  nm für  $Ba_{0,1}Sr_{0,9}TiO_3$  an. Diese hohen Werte können nicht mehr einer Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung zugeschrieben werden. Somit erscheinen Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebungen als Ursache für das Vorhandensein zweier Ba-Komponenten als sehr unwahrscheinlich.

Die relativ hohen Intensitäten der BaII-Komponente und die Zunahme der relativen Intensitäten der Oberflächenkomponente mit abnehmendem Ba-Gehalt könnten durch Segregation von Ba an die Oberfläche, im Extremfall durch Bildung einer reinen  $BaTiO_3$ -Oberflächenschicht, verursacht werden. Um zu klären, ob dies in Einklang mit den experimentellen Daten ist, wurden die Intensitätsverhältnisse BaII/BaI sowie Ba/Sr für dieses Modell berechnet. Hierbei wurde angenommen, dass eine (001)-Oberfläche einer Monolage aus  $BaTiO_3$  auf  $(Ba,Sr)TiO_3$  mit nominellem Ba/Sr Verhältnis vorliegt. Weiterhin wird angenommen, dass die  $BaTiO_3$ -Schicht eine reine BaII Emission und die darunter liegende Schicht eine reine BaI Emission aufweist. In Tabelle 6.2 sind die berechneten BaII/BaI und Ba/Sr-Verhältnisse für die verschiedenen BST-Schichten mit unterschiedlichen Ba-Gehalten aufgelistet und mit den Messwerten verglichen.

Für nicht zu geringe Ba/Sr-Verhältnisse entsprechen die berechneten BaII/BaI-Verhältnisse gut den gemessenen Werten. Für die geringste Ba-Konzentration von 10 % ist jedoch schon eine deutliche Abweichung festzustellen. Weiterhin sollte die Oberflächen-segregation von  $BaTiO_3$  zu einem erhöhten Ba/Sr-Verhältnis führen. Die gemessenen Werte entsprechen jedoch weitgehend der Targetzusammensetzung.

**Tabelle 6.2.:** Vergleich der experimentell bestimmten BaII/BaI und Ba/Sr-Intensitätsverhältnisse mit den erwarteten Verhältnissen für eine Einheitszelle BaTiO<sub>3</sub> auf (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> der Zusammensetzung des verwendeten Targets.

$(\text{Ba/Sr})_{\text{Target}}$	BaII/BaI		Ba/Sr	
	Modell	Experiment	Modell	Experiment
100/0	0,51	$0,40 \pm 0,01$	–	–
60/40	0,85	$0,63 \pm 0,05$	0,74/0,26	$0,54/0,46 \pm 0,04$
50/50	1,02	$0,96 \pm 0,04$	0,67/0,33	$0,50/0,50 \pm 0,02$
10/90	5,12	$2,04 \pm 0,02$	0,40/0,60	$0,10/0,90 \pm 0,02$



**Abbildung 6.4.:** (links) Mittels niederenergetischer Ionenstreuung von  $^3\text{He}^+$  Ionen einer Energie von einem keV und einem Streuwinkel von  $135^\circ$  aufgenommenes ISS-Spektrum einer BST-Oberfläche, präpariert bei  $T_{\text{sub}} = 650^\circ\text{C}$ ,  $p = 5\text{ Pa}$  und  $x_{\text{O}_2} = 1\%$ , ausgehend von einem Ba<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>TiO<sub>3</sub>-Sputtertarget. Die Signale von Sr bei  $E/E_0 = 0,89$  und Ba bei  $E/E_0 = 0,93$  können mit  $^3\text{He}^+$ -Ionen nicht diskriminiert werden. (rechts) Mittels  $^{20}\text{Ne}^+$  Ionen unter genannten Bedingungen aufgenommenes ISS-Spektrum, in welchem die Ba und Sr-Signale aufgelöst werden können. Aus der Abhängigkeit der Intensität von dem Quadrat der Ordnungszahl (siehe Gleichung 3.11) kann, unter Annahme einer ähnlich großen Neutralisierungswahrscheinlichkeit der Edelgasionen an den Probenatomen, auf eine Mischterminierung mit Ba, Sr und Ti an Oberfläche mit einem Ba/Sr Verhältnis nahe der Targetzusammensetzung und einem Ti-Überschuss geschlossen werden.

Eine Ba-Segregation an der Oberfläche kann daher mit hoher Sicherheit ausgeschlossen werden.

Die Bildung einer reinen BaTiO<sub>3</sub>-Oberflächenschicht kann auch mit Hilfe der niederenergetischen Ionenstreuung an einer Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> Schicht ausgeschlossen werden. Hierbei wurden an der obersten Atomlage der Probe gestreute <sup>3</sup>He<sup>+</sup>-Ionen (Abbildung 6.4 (links)) bzw. <sup>20</sup>Ne<sup>+</sup>-Ionen (Abbildung 6.4 (rechts)) detektiert, welche mit einer Energie von 1 keV auf das Substrat beschleunigt wurden. Bei der Ionenstreuung mit Ne<sup>+</sup>-Ionen können die Ba und Sr-Signale aufgelöst werden, was mit He<sup>+</sup>-Ionen nicht möglich ist. An der Oberfläche der BST-Probe sind alle Elemente der BST-Schicht Ba, Sr, Ti und O vorhanden.

Eine Oberflächen-Rumpfniveaushiftung aufgrund einer geänderten Koordination von Ba an der Oberfläche kann somit als Ursache für die beobachtete Ba-Oberflächenkomponente ausgeschlossen werden.

### Relaxierte Oberflächenschicht [206–208]

BST und andere ferroelektrische Dünnschichten zeigen zumeist eine deutlich geringere relative Permittivität als Keramiken oder Einkristalle [225], welche mit kleiner werdender Schichtdicke weiter abnimmt [176, 177, 179, 225, 226]. Diese Beobachtung wird in der Literatur meist als „passive layer“- oder „dead layer“-Effekt bezeichnet und durch eine geringere Kapazität an der Ferroelektrika/Elektroden-Grenzfläche  $C_{GF}$ , in Serie geschaltet mit der Volumenkapazität  $C_V$  des Ferroelektrikums, beschrieben [227, 228]. Die Gesamtkapazität des Kondensators setzt sich demnach wie folgt zusammen:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{GF}} + \frac{1}{C_V} + \frac{1}{C_{GF}} \quad (6.1)$$

Beobachtungen abweichender struktureller Eigenschaften des BST an der BST/Pt-Grenzfläche wurden von Jin *et al.* mittels hochauflösenden transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen der Grenzfläche [220] sowie von Li *et al.* unter Verwendung von Röntgenreflektivitätsmessungen [207] an via Magnetronspütern auf Pt aufgetragenen BST-Schichten gemacht. Craciun *et al.* sowie Li *et al.* versuchten den „passive layer“-Effekt durch eine „relaxierte“ bzw. gestörte BST-Grenzflächenschicht kleinerer relativer Permittivität zu erklären [207, 208]. Die Oberflächenkomponente der Ba-Emission wurde dieser „relaxierten“ Oberflächenschicht zuge-

schrieben. Diese Vorstellung wurde von den Autoren anhand der Optimierung der dielektrischen Eigenschaften von auf einkristallinen Substraten präparierten BST-Varaktoren durch Auslagern in Sauerstoff untermauert [229, 230]. Die dabei beobachtete Erhöhung der relativen Permittivität und Steuerbarkeit wurde in der Literatur jedoch auch über die Änderung des Spannungszustands der BST-Dünnschichten und nicht über eine Änderung der BST-Oberfläche erklärt [230, 231].

Der Zuordnung der Oberflächenkomponente zu einer relaxierten Schicht widerspricht, dass die Ba-Oberflächenkomponente an der BST-Oberfläche zu Tage tritt. Anders als für die BST/Pt-Grenzfläche werden an der BST-Oberfläche keine strukturelle Veränderung, bedingt durch Gitterverspannungen durch verschiedene Gitterkonstanten von BST und Pt oder Bildung von Defekten nach Aufbringen von Pt (siehe Kapitel 7) erwartet. Zudem wurde die Oberflächenkomponente auch an in Vakuum gespaltenen Einkristallen beobachtet [204]. Eine „relaxierte“ Oberflächen/Grenzflächenschicht scheint demnach als Ursache der beiden Ba-Komponenten als nicht sehr wahrscheinlich.

Der „passive layer“-Effekt konnte auch durch weitere Effekte ohne die Annahme einer strukturell gestörten Schicht erklärt werden. Erstens wird eine ungenügende Abschirmung des depolarisierenden Feldes durch das Metall an der Ferroelektrika/Elektroden-Grenzfläche für die geringe Grenzflächenkapazität  $C_{GF}$  verantwortlich gemacht [227, 232, 233]. Zweitens verhärtet der für die dielektrischen Eigenschaften verantwortliche weiche Schwingungsmodus (siehe Kapitel 2.3.4) bei Verringerung der Probendimensionen wie z.B. bei dünnen Schichten [234]. Stengel und Spalding konnten für  $\text{SrTiO}_3$  mit Pt- bzw.  $\text{SrRuO}_3$ -Elektroden mittels der Dichtefunktionaltheorie den Einfluss der unvollständigen Abschirmung der Elektroden auf die Grenzflächenkapazität als auch die Beeinflussung der weichen Schwingungsmoden zeigen [228].

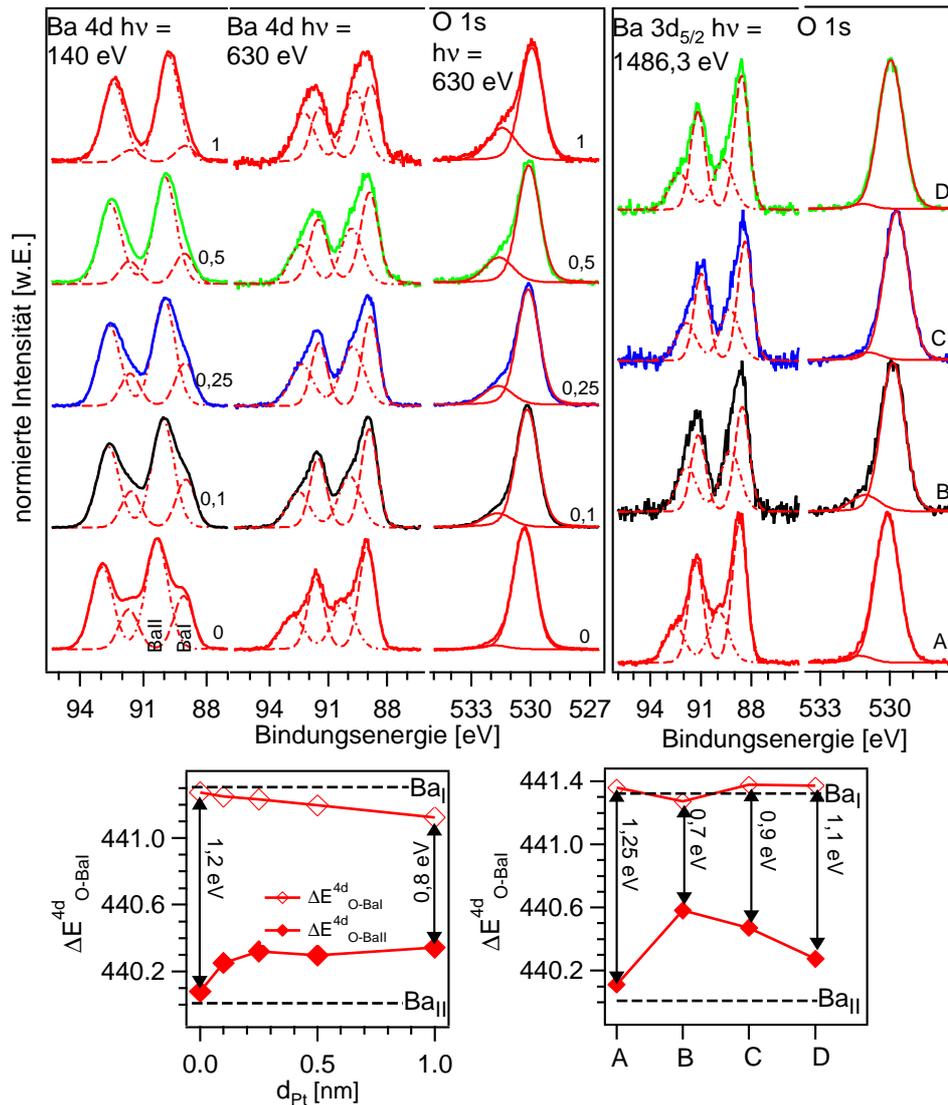
Zusammenfassend können die in der Literatur für das Aufspalten der Ba-Komponente aufgeführten Ursachen durch die während dieser Arbeit gemachten Beobachtungen weitgehend entkräftet werden. Sowohl  $\text{BaCO}_3$ , amorphes BaO oder BST als auch Oberflächen-Rumpfniveaushiftung können ausgeschlossen werden und eine relaxierte BST-Oberfläche erscheint fragwürdig.

### 6.3. Weitere Beobachtungen

In Abbildung 6.5 (oben links) sind mittels Synchrotron-XPS aufgenommene Spektren der Ba 4d-Emission, gemessen bei einer Anregungsenergie von  $h\nu = 140$  eV und 630 eV sowie der O 1s-Emission einer etwa 100 nm dicken BST-Schicht, mit zunehmender Pt-Bedeckung gezeigt. Die bei einer Anregungsenergie von 140 eV aufgenommenen Spektren sind im Vergleich zu den bei 630 eV ermittelten Spektren wesentlich oberflächenempfindlicher (vergleiche Abbildung 6.1). So weist die bei  $h\nu = 140$  eV gemessene Oberflächenkomponente der Ba 4d-Emission eine größere Intensität als die Volumenkomponente auf. Das Intensitätsverhältnis der bei  $h\nu = 630$  eV gemessenen Ba-Komponenten der unbeschichteten BST-Oberfläche liegt nahe dem der mit  $\text{AlK}_\alpha$ -Anregung unter einem Winkel von  $45^\circ$  zwischen Probe und Analysator aufgenommenen Spektren (siehe Abbildung 6.5 (oben rechts)).

Es ist deutlich zu erkennen, dass mit zunehmender Pt-Schichtdicke bei einer Anregungsenergie von  $h\nu = 140$  eV die Intensität der BaI-Volumenkomponente im Verhältnis zur BaII-Oberflächenkomponente stark abnimmt, während die bei geringerer Oberflächenempfindlichkeit aufgenommenen Ba-Emissionen einen vergleichbaren, aber weniger ausgeprägten Effekt zeigen. Die Ba 4d-Emission zeigt vor Aufbringen von Pt eine Energiedifferenz der beiden Ba-Komponenten von etwa 1,25 eV. Mit zunehmender Pt-Schichtdicke sinkt die Differenz auf etwa 0,8 eV für eine Pt-Schichtdicke von 1 nm ab. Die Bindungsenergiedifferenzen zwischen der BaI  $4d_{5/2}$  bzw. BaII  $4d_{5/2}$  und der O 1s-Emission  $\Delta E_{\text{O}-\text{BaI}}^{4d}$  und  $\Delta E_{\text{O}-\text{BaII}}^{4d}$  sind in Abhängigkeit von der aufgetragenen Pt-Schichtdicke in Abbildung 6.5 (unten links) gezeigt. Die beiden Ba-Emissionen laufen aufeinander zu, wobei die Bindungsenergie der BaI-Emission relativ zur O 1s-Emission  $\Delta E_{\text{O}-\text{BaI}}^{4d} = 441,3$  eV nahezu unverändert bleibt.

In Abbildung 6.5 (oben rechts) sind normierte und untergrundkorrigierte, mittels Labor-XPS aufgenommene Spektren der Ba 4d und O 1s-Emission einer BST-Dünnschicht vor und nach Aufbringen einer 2 nm dicken Pt-Schicht, sowie nach Heizen der Probe für 30 min in 0,05 Pa Sauerstoff bei  $500^\circ\text{C}$  als auch 30 min Heizen bei  $500^\circ\text{C}$  in Vakuum ( $p = 10^{-5}$  Pa) dargestellt. Wie in Abbildung 6.5 (unten rechts) zu erkennen, nimmt die Aufspaltung der Ba-Emission mit Aufbringen der 2 nm dicken Pt-Schicht von 1,25 eV auf etwa 0,7 eV ab, wie auch beim Synchrotron-Experiment beobachtet. Nach dem ersten Heizschritt in Sauerstoff bei  $500^\circ\text{C}$  steigt die Aufspaltung wieder auf 0,9 eV an, was auf eine sinkende Benetzung der Oberfläche



**Abbildung 6.5.:** Normierte und untergrundkorrigierte Ba 4d und O 1s-Spektren von BST mit zunehmender Pt-Schichtdicke in nm, aufgenommen mittels Synchrotron-XPS bei  $h\nu = 140$  und  $h\nu = 630$  eV (oben links). Labor-XPS-Messungen (oben rechts) der Ba 4d und O 1s-Emission von BST (A), nach Auftragen von 2 nm Pt (B), Heizen für 30 min bei 500 °C in 0,05 Pa O<sub>2</sub> (C) und Heizen für 30 min bei 500 °C bei 10<sup>-5</sup> Pa (D). Die Verringerung der Aufspaltung der Ba I und Ba II-Emission für (C) und (D) sichtbar. Durch Heizen und damit einhergehende Clusterbildung von Pt ist eine erneute Zunahme der Aufspaltung der Ba I und Ba II-Emission für (C) und (D) sichtbar. Darstellung des Abstands zwischen der Ba I und Ba II-Komponente und der O 1s-Emission mit zunehmender Pt-Schichtdicke ermittelt aus dem Synchrotron-XPS BST/Pt-Grenzflächenexperiment (unten links) und den einzelnen Schritten des Labor-XPS BST/Pt-Ausheizexperiments (unten rechts). Das Aufbringen von Pt auf BST hat, zumindest in den Laborexperimenten, hauptsächlich einen Einfluß auf die Position der Ba II-Oberflächenkomponente bezüglich der Sauerstoffemission. Die horizontalen, gestrichelten Linien geben die energetische Lage der, aus den in Abschnitt 5.6.2 präsentierten Ergebnissen, ermittelten Werte für  $\Delta E_{O-BaI}^{4d} = 440,0$  eV und  $\Delta E_{O-BaII}^{4d} = 441,3$  an.

mit Pt durch die Bildung von Pt-Clustern einhergeht. Der nächste Auslagerungsschritt führt zu einer vermehrten Clusterbildung, was aus der weiteren Zunahme der Substratintensitäten abgeleitet werden kann (siehe Abschnitt 7.4.5), woraufhin die Aufspaltung der Ba-Emission weiter auf 1,1 eV ansteigt. Die Abnahme der Aufspaltung der Ba-Emissionen kann demnach zweifelsohne auf die Bedeckung mit Pt zurückgeführt werden. Diese ist reversibel, was durch verminderte Bedeckung der BST-Oberfläche durch Bildung von Pt-Clustern aus der Pt-Schicht gezeigt werden kann.

Der Verlauf der Bindungsenergien der Ba-Komponenten relativ zur O 1s-Emission zeigt ein ähnliches Verhalten wie beim Synchrotron-Experiment. Während die Ba-Oberflächenkomponente relativ zu der O 1s Emission eine starke Verschiebung von annähernd 0,5 eV aufweist, bleibt die Bindungsenergie der Ba-Volumenemission relativ zur O 1s Emission annähernd konstant. Dies gilt ebenso für die weiteren mittels Labor-XPS untersuchten BST-Grenzflächen mit Cu, Au und Pt (siehe Kapitel 7). Das Aufbringen eines Metalls verringert somit die Aufspaltung der zwei Ba-Komponenten, wobei sich vorwiegend die Lage der Oberflächenkomponente relativ zur Sauerstoffkomponente verschiebt.

## 6.4. Zusammenfassung und Diskussion

Die in der Literatur vorgefundenen Erklärungen für das Vorhandensein zweier Ba-Komponenten in den XPS-Spektren von BST-Oberflächen wie eine dünne BaCO<sub>3</sub>, BaO oder amorphe BST-Schicht an der Oberfläche, eine Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung sowie eine relaxierte Oberflächenschicht können mit den in dieser Arbeit gemachten Beobachtungen weitgehend ausgeschlossen werden.

Aus der Tatsache, dass amorphe BST-Schichten nur eine Ba-Komponente zeigen, kann gefolgert werden, dass das Auftreten von zwei Ba-Komponenten weniger von der chemischen Umgebung als von der kristallinen Ordnung des BST abhängt. So könnten die zwei Ba-Komponenten mit der Bandstruktur oder auch der Leitfähigkeit der BST-Schichten in Zusammenhang stehen.

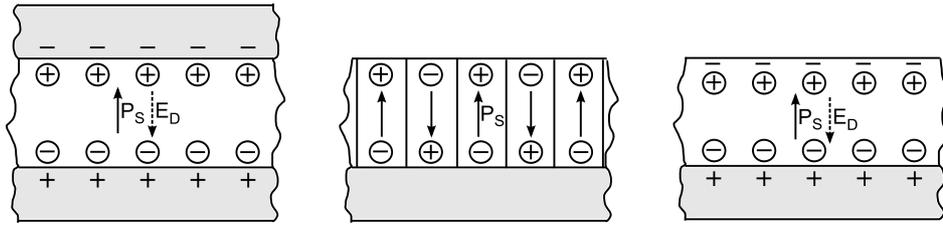
BaTiO<sub>3</sub> als auch BST zeigen eine geringe Ladungsträgerbeweglichkeit durch das Auftreten von Polaronen [66]. Wird bei der Photoelektronenspektroskopie ein durch Emission eines Photoelektrons entstandenes Rumpfniveau-Loch nicht rechtzeitig

neutralisiert, so kann dies zu einer Verschiebung zu höheren Bindungsenergien führen. Dies wurde für kleine Metallcluster auf schlecht leitfähigen Substraten beobachtet [235, 236]. Das Auftreten der Ba-Oberflächenkomponente könnte somit möglicherweise durch eine zu langsame Neutralisierung des Ba-Rumpfniveau-Lochs der Ba-Atome nahe der Oberfläche begründet werden. Jedoch spricht die Beobachtung von zwei Ba-Komponenten an leitfähigen  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Proben gegen eine solche Erklärung.

Sehr dünne BST-Schichten zeigen ebenfalls nur eine Ba-Komponente. Für auf  $\text{SiO}_2$  und Pt abgeschiedene Schichten kann dies auf eine amorphe Nukleation zurückgeführt werden, was auch bei der Abscheidung von ZnO beobachtet wurde [237]. Die an diesen Schichten gemessene Energiedifferenz zwischen der Ba 3d und der O 1s-Emission entspricht amorphem BST. Im Gegensatz dazu wird für auf  $\text{SrTiO}_3$  epitaktisch abgeschiedenes  $\text{BaTiO}_3$  zu Beginn nur die Oberflächenkomponente beobachtet [221]. Dies könnte im Zusammenhang stehen mit der Beobachtung, dass mit abnehmendem Ba-Gehalt in den BST-Schichten die relative Intensität der Oberflächenkomponente verglichen zur Volumenkomponente zunimmt.

Ferroelektrische Materialien zeigen unterhalb der Curietemperatur eine spontane Polarisation. In einem ferroelektrischen Dünnschicht führt die Verschiebung der positiven und negativen Ladungsschwerpunkte gegeneinander zu einem Auftreten von Oberflächenladungen  $\sigma_{\text{Pol}}$  [238]. Befindet sich die ferroelektrische Dünnschicht zwischen zwei Elektroden, so kann die durch die Polarisation hervorgerufene Oberflächenladung durch entgegengesetzte Ladungen in den Elektroden abgeschirmt werden [238, 239]. Das durch die abschirmenden Ladungen hervorgerufene, sogenannte depolarisierende Feld  $E_{\text{D}}$  wirkt der Polarisation entgegen [67].

Für den Fall einer ferroelektrischen Schicht uniformer Polarisation ohne oberer Elektrode muss  $\sigma_{\text{Pol}}$  durch freie Ladungen an der Oberfläche der ferroelektrischen Schicht kompensiert werden. Wenn dies nicht möglich ist, bildet sich ein alternierendes Muster entgegengesetzt polarisierter Nanodomänen aus, wie es für sehr dünne  $\text{PbTiO}_3$ -Schichten beobachtet wurde [240–242]. Werden die durch die spontane Polarisation gegebenen Oberflächenladungen kompensiert, so können sich ferroelektrische Filme uniformer Polarisation ausbilden, wie z.B. für die Adsorption von  $\text{OH}^-$  auf dünnen  $\text{PbTiO}_3$ -Schichten beobachtet [243]. In Abbildung 6.6 ist dies schematisch für die aufgeführten Ober- und Grenzflächen dargestellt.



**Abbildung 6.6.:** Ferroelektrische Schicht zwischen zwei Elektroden. Die durch die spontane Polarisation  $P_S$  hervorgerufene Oberflächenladung  $\sigma_{\text{Pol}}$  wird durch Ladungen in den Elektroden abgeschirmt (links). Eine ferroelektrische Schicht ohne obere Elektrode bildet entgegengesetzt polarisierte Nanodomänen aus, wenn  $\sigma_{\text{Pol}}$  nicht durch freie Oberflächenladungen abgeschirmt werden kann (mitte). Wird  $\sigma_{\text{Pol}}$  durch Oberflächenladungen abgeschirmt, so kann sich eine uniforme Polarisation in der ferroelektrischen Schicht ausbilden (rechts).

Eine mögliche Erklärung für das Auftreten zweier Ba-Komponenten könnten diese an der Oberfläche von Ferroelektrika vorhandenen Ladungen sein, welche die durch die spontane Polarisation bedingten Oberflächenladungen abschirmen. Die Polarisation von  $\text{BaTiO}_3$ -Einkristallen bei Raumtemperatur beträgt etwa  $0,26 \text{ C/m}^2$  [244]. Unter Annahme, dass die Ladung ausschließlich an den Ba-Atomen lokalisiert ist und jedes Ba-Atom in einer oberflächennahen Schicht einer Tiefe von einer Einheitszelle eine Elementarladung tragen würde, ergibt sich eine Flächenladungsdichte von  $1 \text{ C/m}^2$ . Dies übersteigt die Polarisation von  $\text{BaTiO}_3$  annähernd um das Vierfache. Die Verschiebung der Bindungsenergien der oberflächennahen Ba-Atome könnte jedoch auch durch eine partielle Ladung gegeben sein.

Der mit abnehmendem Ba-Gehalt ansteigende Anteil der Oberflächenkomponente an der Ba-Emission könnte nun darin begründet sein, dass die Oberflächenladung auf weniger verbleibende Ba-Atome verteilt werden muss. Die Abnahme der Energiedifferenz der zwei Ba-Komponenten mit Aufbringen eines Metalles könnte mit der Möglichkeit, Ladungen im Metall zu speichern, in Zusammenhang gebracht werden, wodurch die Oberflächenladung im  $\text{BaTiO}_3$  abnimmt. Auch nach Adsorption von  $\text{OH}^-$  an der Oberfläche von BST-Schichten konnte eine Abnahme der Aufspaltung der zwei Ba-Komponenten beobachtet werden [245].

Die Oberflächenkomponente befindet sich bei höheren Bindungsenergien verglichen zur Volumenkomponente. Barium zeigt, wie die Alkalimetalle auch, eine negative chemische Verschiebung, das heißt die Bindungsenergie der Metallkationen-Rumpfniveaus des Oxides liegen bei kleineren Bindungsenergien als die Rumpfniveaus des Metalls [246]. Somit könnte die höhere Bindungsenergie der Ober-

flächenkomponente in einer negativen Partialladung an den oberflächennahen Ba-Atomen begründet sein. Eine negative Oberflächenladung würde einer Polarisierung der BaTiO<sub>3</sub>-Schicht in Richtung der Oberfläche entsprechen. Dies entspricht der Beobachtung von Triscone *et al.*, die eine Polarisierung in Richtung der Oberfläche in ursprünglich entgegengesetzt polarisierten PbTiO<sub>3</sub>-Filmen nach Untersuchung mittels Photoelektronenspektroskopie berichteten [247]. Die Oberflächenladung am Ba könnte demnach durch den Photoemissionsprozess induziert worden sein. In verschiedenen Versuchen konnte jedoch keine Abhängigkeit der Intensität der Ba-Oberflächenkomponente von der Intensität der Röntgenstrahlung festgestellt werden. Die Möglichkeit von BaTiO<sub>3</sub> und BST Oberflächenladungen zu speichern wird jedoch auch durch Oberflächenpotentialmessungen mittels Rastersondenverfahren bestätigt [248, 249].

Die Annahme der Lokalisierung einer negativen Ladung am Ba<sup>2+</sup>-Ion würde formal zu einem Ba<sup>+</sup>-Oxidationszustand führen. Solche Oxidationszustände werden jedoch für Ba nicht in Festkörpern vorgefunden. Ob an der Oberfläche zusätzliche negative Ladungen am Ba<sup>2+</sup>-Ion stabilisiert werden können, ist nicht untersucht. Weitere, insbesondere theoretische Untersuchungen sind erforderlich, um dies zu klären.

Trotz dieser starken Hinweise auf einen ursächlichen Zusammenhang mit Oberflächenladung ist festzustellen, dass bis jetzt keine endgültige Erklärung für das Auftreten zweier Ba-Komponenten gegeben werden kann.

## 7. Untersuchung der Grenzflächeneigenschaften mittels Photoelektronenspektroskopie

Seit über 100 Jahren ist der gleichrichtende Effekt von Metall/Halbleiter-Kontakten durch Experimente an Grenzflächen wie Kupfer/Eisensulfid bekannt [250] und konnte 1938 unabhängig voneinander durch Mott und Schottky erklärt werden [251, 252]. Die große Bedeutung der Grenzflächeneigenschaften für die Halbleitertechnologie wurde in den 50-er und 60-er Jahren des vergangenen Jahrhunderts bekannt anhand der Untersuchung von aufgedampften Metallkontakten auf Halbleitern [201]. Für die Charakterisierung der den Ladungsträgertransport über die Metall/Halbleiter-Grenzfläche bestimmenden Schottky-Barriere finden folgende experimentelle Methoden Verwendung:

- Strom/Spannungs-Messungen [253, 254]
- Spannungsabhängige Kapazitätsmessungen [255, 256]
- Interne Photoemission [257, 258]
- Photoelektronenspektroskopie [259]

Die Bestimmung von Barrierenhöhen aus elektronischen Transportstudien kann jedoch durch die Wechselbeziehung von Parametern, das Vorhandensein von mehr als einer Grenzfläche und nicht bekannte Transporteigenschaften des halbleitenden Materials erschwert werden. Mittels der Photoelektronenspektroskopie können direkt Bandverbiegung und Barrierenhöhe während des Grenzflächexperimentes ermittelt werden. Zudem können die mikroskopischen Ursachen der Variation der Barrierenhöhen untersucht werden, was mit anderen Methoden nicht möglich ist.

$\text{SrTiO}_3$ , BST und  $\text{BaTiO}_3$  spielen eine wichtige Rolle in elektronischen Dünnschichtbauteilen, wo sie z. B. wie in Abschnitt 4.4 beschrieben in Metall/Isolator/Metall-Dünnschichtkondensatoren und Varaktoren eingesetzt werden. Als Metallisierung wird zumeist Platin eingesetzt, auf welches auch der Fokus der für diese Arbeit

durchgeführten Grenzflächenuntersuchungen gerichtet ist. Zudem werden Grenzflächen von (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> mit Kupfer, Gold und dem, metallische Leitfähigkeit zeigenden, Oxid RuO<sub>2</sub> untersucht.

Die Auswahl des Elektrodenmaterials und der Prozessbedingungen kann einen wesentlichen Einfluß auf die Bauteileigenschaften haben, was zumindest teilweise auf die relativ geringe Bandlücke von 3,2 eV für SrTiO<sub>3</sub> und BaTiO<sub>3</sub> (siehe Abschnitt 2.3) zurückzuführen ist. Die Injektion von Ladungsträgern vom Elektrodenmaterial in das (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> tritt insbesondere für kleine Schottkybarrieren in großem Umfang auf [260]. Die Kontakteigenschaften haben demnach einen großen Einfluss auf Leckstromverhalten [15], dielektrische Verluste [14] und Ermüdung der Bauteile basierend auf (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> Dünnschichten.

Zunächst wird in Abschnitt 7.1 auf den Stand der Technik eingegangen, anschließend in Abschnitt 7.2 die verwendeten Substrate beschrieben und in den Abschnitten 7.3 bis 7.5 auf die Grenzflächen zwischen (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> und Cu bzw. Au, Pt und RuO<sub>2</sub> eingegangen. Die Ergebnisse werden abschließend in Abschnitt 7.6 diskutiert.

## 7.1. Stand der Technik

Die in dieser Arbeit näher beleuchteten Kontakteigenschaften zwischen den Elektrodenmaterialien Pt, Au, Cu, und RuO<sub>2</sub> mit (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> wurden im Falle von Au und Pt ausführlich mit den vorher genannten Methoden untersucht, während für Cu und RuO<sub>2</sub> weniger Daten vorhanden sind. In Tabelle 7.1 ist ein Überblick über die aus der Literatur bekannten Barrierenhöhen gegeben. Die experimentell bestimmten Werte für die Barrierenhöhe am (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>/Pt-Kontakt variieren stark zwischen  $\phi_{B,n} = 0,4 - 1,7$  eV, wobei die Präparationsbedingungen der (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>/Pt-Grenzfläche offensichtlich einen Einfluß auf  $\phi_{B,n}$  haben. Die Abhängigkeit der Barrierenhöhe am (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>/Pt-Kontakt von der Präparation und der Nachbehandlung wurde bereits anhand von elektrischen Transportstudien untersucht [15, 266–268]. Während nach Aufbringen des Pt-Kontakts meist kleine Barrierenhöhen von 0,4-0,7 eV ermittelt werden, zeigen die Kontakte nach Auslagern in Sauerstoff oder Luft Barrierenhöhen  $\geq 1,0$  eV.

**Tabelle 7.1.:** Übersicht über die Schottkybarrierenhöhen für Elektronen an unterschiedlichen (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>/Elektroden-Grenzflächen. Die an einkristallinen (ek-), polykristallinen (pk-) und epitaktischen (epi-) Materialien mittels Strom/Spannungs-Messungen ( $I/V$ ) Kapazitätsmessungen ( $C/V$ ), interner Photoemission (I-PES) und Photoelektronenspektroskopie (PES) sowie theoretischen Berechnungen bestimmten Barrierenhöhen sind unter Angabe der Prozessbedingungen angegeben. Als Behandlung wird wie folgt unterschieden: w.a.: Kontakt wie abgedünnt; MOCVD/ Sputtern: BST mittels MOCVD oder Sputterdeposition präpariert, danach Kontakt aufgebracht; O<sub>2</sub>: Kontakt in Sauerstoff oder Luft geheizt; N<sub>2</sub>: Kontakt in Stickstoff geheizt; H<sub>2</sub>: Kontakt in Wasserstoff geheizt; Ozon: Oberfläche mit Ozon behandelt vor Aufbringen des Kontakts; UHV g.: Probe vor Kontaktbildung in UHV gespalten.

Oxid	Metall	$\Phi_{B,n}$ [eV]	Methode	Behandlung	Ref.
pk-BST	Pt	0,58	$I/V$	w. a.	[261]
pk-BST	Pt	0,88	$I/V$	w. a.	[262]
pk-BST	Pt	0,51 - 0,73	$I/V, C/V$	w. a.	[263]
pk-BST	Pt	1,0-1,2	$I/V$	w. a.	[264]
pk-SrTiO <sub>3</sub> :Nb	Pt	0,9-1,3	$I/V$	w. a.	[265]
pk-BST	Pt	0,67 / 1,29	$I/V$	w. a. / O <sub>2</sub>	[15]
pk-BST	Pt	0,56 / 0,96	$I/V, C/V$	H <sub>2</sub> / O <sub>2</sub>	[266]
pk-BST	Pt	0,67 / 1,05	$I/V$	w. a. / O <sub>2</sub>	[267]
pk-BaTiO <sub>3</sub>	Pt	0,59/ 0,9-1,2	$I/V, C/V$	w. a. / O <sub>2</sub>	[268]
pk-BST	Pt	1,4	$I/V$	O <sub>2</sub>	[269]
epi-SrTiO <sub>3</sub>	Pt	1,04	$I/V, C/V$	O <sub>2</sub>	[270]
pk-BST	Pt	1,05 - 1,27	$I/V$	O <sub>2</sub>	[271]
pk-BST	Pt	1,5-1,6	$I/V, C/V$	N <sub>2</sub>	[272]
pk-BST	Pt	1,6-1,7/1,2	$I/V$	MOCVD/Sputtern, N <sub>2</sub>	[273]
ek-SrTiO <sub>3</sub> (100):Nb	Pt	0,6	PES	w. a.	[200]
ek-SrTiO <sub>3</sub> (100)	Pt	0,4	PES	w. a.	[274]
SrTiO <sub>3</sub>	Pt	0,89	Theorie		[97]
SrTiO <sub>3</sub>	Pt	2,19	Theorie		[275]
ek-SrTiO <sub>3</sub> (100):Nb	Au	1,42	$I/V$	Ozon	[276]
ek-SrTiO <sub>3</sub> (100):Nb	Au	1,46	$I/V$	Ozon	[277]
ek-SrTiO <sub>3</sub> (111):Nb	Au	1,24	$I/V$	Ozon	[277]
ek-SrTiO <sub>3</sub> (100)	Au	1,25	I-PES	UHV g.	[278]
ek-SrTiO <sub>3</sub> (100)	Au	1,17	$I/V$	UHV g.	[278]
pk-BST	Au	ohmsch	$I/V$	w. a.	[261]
pk-BST	Au	0,72	$I/V$	w. a.	[262]
pk-BaTiO <sub>3</sub>	Au	0,75	$I/V$	w. a.	[268]
SrTiO <sub>3</sub>	Au	0,84	Theorie		[97]
ek-SrTiO <sub>3</sub> (100):Nb	Cu	1,02	$I/V$	Ozon	[276]
ek-SrTiO <sub>3</sub> (100)	Cu	0,97	$I/V$	UHV g.	[278]
ek-SrTiO <sub>3</sub> (100)	Cu	0,92	I-PES	UHV g.	[278]
pk-BST	RuO <sub>2</sub>	0,94	$I/V$	BST auf RuO <sub>2</sub>	[279]

Eine Erklärung für die Variation der Barrierenhöhe wurde von Dawber *et al.* vorgeschlagen [280, 281]. Die Autoren betonen die Bedeutung der Dotierung des Halbleiters auf die Barrierenhöhe am Metall/Halbleiter-Kontakt, welche mit dem Modell nach Cowley und Sze beschrieben werden kann (siehe Abschnitt 2.4). Nach diesem Modell ist die Abhängigkeit der Barrierenhöhe von der Dotierung durch eine Limitierung des Potentialsprungs am Metall/Halbleiter-Kontakt für hohe Dotierungen gegeben.

Robertson und Chen berechneten Barrierenhöhen für verschiedene Oxide basierend auf dem MIGS Modell (Metal Induced Gap States, siehe Abschnitt 2.4), welches die Lage des Ladungsneutralitätsniveaus sowie Grenzflächenzustandsdichten liefert. Diese wurden von den Autoren zusammen mit einer Elektronenaffinität für SrTiO<sub>3</sub> von 3,9 eV und einer Austrittsarbeit für Pt von 5,3 eV unter Verwendung des Modells von Cowley und Sze zur Berechnung von  $\phi_{B,n} = 0,89$  eV eingesetzt.

Die Photoelektronen-Spektroskopie eignet sich besonders zur Untersuchung der grundlegenden Mechanismen der Kontaktbildung. Obwohl bereits Untersuchungen der Grenzfläche zwischen (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> und Pt mittels Photoelektronenspektroskopie durchgeführt wurden [200, 274], ist noch nicht auf die Variation der Barrierenhöhe mit verschiedenen Präparations- und Postdepositionsbedingungen eingegangen worden.

Chung *et al.* haben die Grenzfläche zwischen SrTiO<sub>3</sub> (001) und Pt mittels Auger-, Röntgen- und UV-Photoelektronenspektroskopie untersucht. Ein mittels Ar<sup>+</sup>-Ionenätzen gereinigter Einkristall, welcher wie am Ti<sup>3+</sup> Signal zu erkennen eine stark reduzierte Oberfläche aufwies, wurde schrittweise mit Pt bedampft. Hierbei wurde eine Schottky-Barrierenhöhe für die Elektronen von 0,4 eV bestimmt [274].

Copel *et al.* untersuchten die Grenzfläche zwischen 0,05 und 0,5 wt % niobdotiertem SrTiO<sub>3</sub> (001) und Pt. Die Einkristalle wurden in 0,1 Pa O<sub>2</sub> geheizt, so dass saubere Oberflächen ohne Hinweis auf eine Ti<sup>3+</sup>-Emission zu beobachten waren. Nach Aufbringen von Pt mittels Elektronenstahlverdampfen wurden  $\phi_{B,n} = 0,55$ - $0,65$  eV bestimmt [200].

Für die (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>/Au-Grenzfläche finden sich in der Literatur ebenfalls stark variierende Barrierenhöhen zwischen  $\phi_{B,n} = 0$ -1,4 eV aus I/V, C/V-Messungen und interner Photoemission. Die Grenzflächen zwischen polykristallinem BST oder BaTiO<sub>3</sub>

und Au zeigen  $\phi_{B,n} \approx 0-0,8 \text{ eV}$ , die Grenzfläche zwischen einkristallinen  $\text{SrTiO}_3$ -Proben und Au  $\phi_{B,n} \approx 1,2-1,4 \text{ eV}$ . Shimizu *et al.* fanden eine Verringerung der Barrierenhöhe von  $1,4 \text{ eV}$  für die  $\text{SrTiO}_3(100)/\text{Au}$ - auf  $1,2 \text{ eV}$  für die  $\text{SrTiO}_3(111)/\text{Au}$ -Grenzfläche, was die geringeren Barrierenhöhen der meist (111)-orientierten polykristallinen BST-Schichten teilweise erklären könnte.

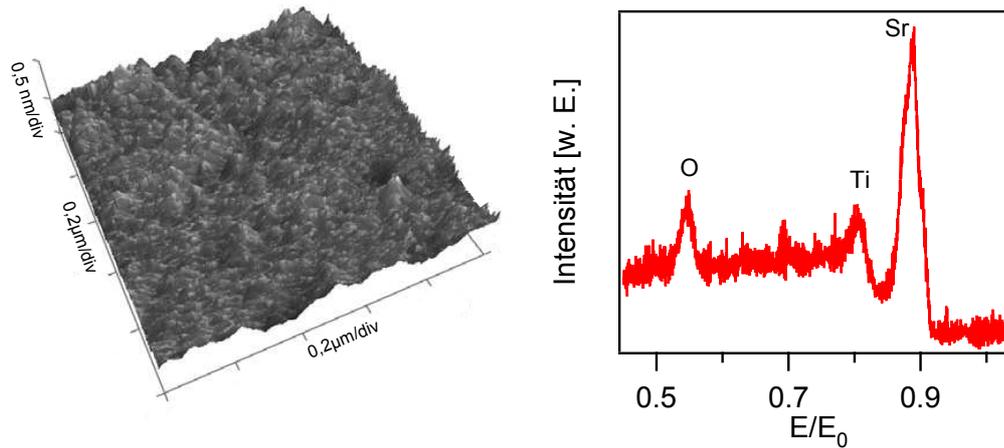
Die Barrierenhöhe am  $\text{SrTiO}_3/\text{Cu}$ -Kontakt wurde mittels I/V-Messungen und interner Photoemission zu  $\phi_{B,n} \approx 1 \text{ eV}$  bestimmt, während für die  $\text{BST}/\text{RuO}_2$ -Grenzfläche eine Barrierenhöhe  $\phi_{B,n} = 0,94 \text{ eV}$  aus elektronischen Transporteigenschaften ermittelt wurde. Die Kontaktbildung zwischen  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  und Au, Cu oder  $\text{RuO}_2$  mittels Photoelektronenspektroskopie ist kaum erforscht. Lediglich die Grenzfläche zwischen  $\text{SrTiO}_3$  und Cu wurde bezüglich des Aufwuchsverhaltens [282] und der chemischen Interaktion [283] von Cu untersucht, jedoch kann aus den Daten nicht auf  $\phi_{B,n}$  geschlossen werden.

## 7.2. Substrate

Zusätzlich zu den, im vorherigen Kapitel beschriebenen, polykristallinen BST-Schichten wurden einkristalline Substrate mit wohl definierten Oberflächen für die Untersuchung der Grenzflächen zwischen Elektrodenmaterial und Ferroelektrikum (in der paraelektrischen Phase) herangezogen. Mangels Verfügbarkeit von (leitfähig dotierten) BST-Einkristallen [284] finden niobdotierte Strontiumtitanat-Einkristalle mit (001)-Orientierung Verwendung. Die für die Präparation der Pt/BST/Pt-Varraktoren verwendeten platinbeschichteten Siliziumwafer mit Pt(111)-Orientierung werden bei Untersuchung der Grenzfläche zwischen Pt als Substrat und abgeschiedenem BST eingesetzt.

### 7.2.1. Niobdotierte Strontiumtitanat-Einkristalle

Die mit  $0,05 \text{ wt}\%$  Niob n-leitend dotierten  $\text{SrTiO}_3(100)$  Einkristalle weisen mittels AFM kaum messbare Rauigkeiten auf. In Abbildung 7.1 (links) ist eine rasterkraftmikroskopische Aufnahme der Oberfläche eines  $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ -Einkristalles gezeigt. Eine sehr geringe mittlere quadratische Rauigkeit von  $0,08 \text{ nm}$  wird ermittelt. Die



**Abbildung 7.1.:** AFM-Aufnahme eines SrTiO<sub>3</sub>-Einkristalls (links). Die Oberfläche weist eine sehr geringe mittlere quadratische Rauigkeit von 0,08 nm auf. Ionenstreupektrum der Oberfläche eines in 0,05 Pa O<sub>2</sub> 30 min bei 650 °C geheizten SrTiO<sub>3</sub> (001)-Einkristalls (rechts). Im Spektrum sind sowohl Sr, Ti und O-Signale zu erkennen, so dass von einer Mischterminierung des SrTiO<sub>3</sub> (001)-Substrats ausgegangen werden kann. Die wesentlich größere Intensität des Sr-Signals verglichen mit dem Ti-Signal ist in der  $Z^2$ -Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts für den Rückstreuprozess begründet (siehe Gleichung 3.11).

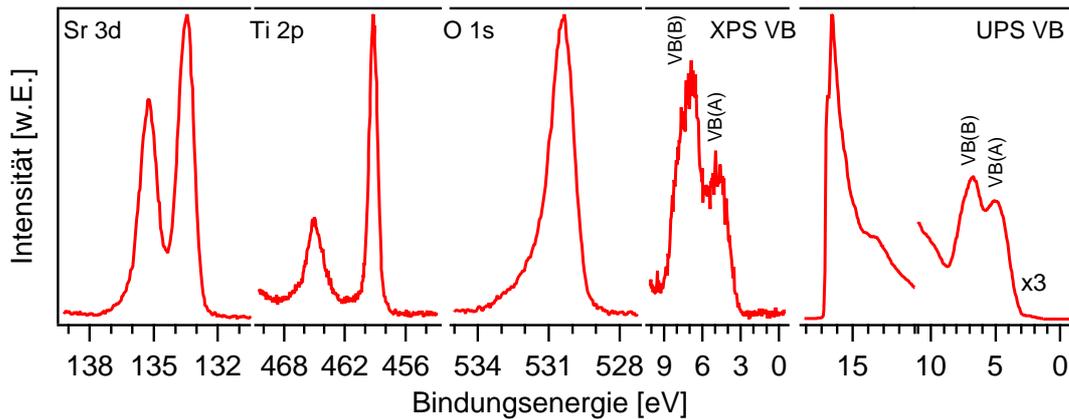
0,05 wt % Niobdotierung der Strontiumtitanat-Einkristalle entspricht einer Elektronenkonzentration  $N_D$  von  $1,7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Ausgehend von einer Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  von  $5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [54, 285, 286] errechnet sich eine elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  von  $5 \text{ S/cm}$  mit der Elementarladung  $q$  nach:

$$\sigma = n_D \cdot \mu \cdot q \quad (7.1)$$

Mittels 4-Punkt-Messung in linearer Geometrie konnte unter Verwendung von aufgesputterten Pt-Kontakten eine Leitfähigkeit von  $1,3 \text{ S/cm}$  für die verwendeten SrTiO<sub>3</sub> Einkristalle gemessen werden, was innerhalb der selben Größenordnung liegt.

Die untersuchten SrTiO<sub>3</sub> (001)-Oberflächen weisen, auch wie die BST-Dünnschichten (siehe Abbildung 6.4), eine Mischterminierung auf, was in Abbildung 7.1 (rechts) anhand eines Ionenstreupektrums der SrTiO<sub>3</sub> (001)-Oberfläche gezeigt ist.

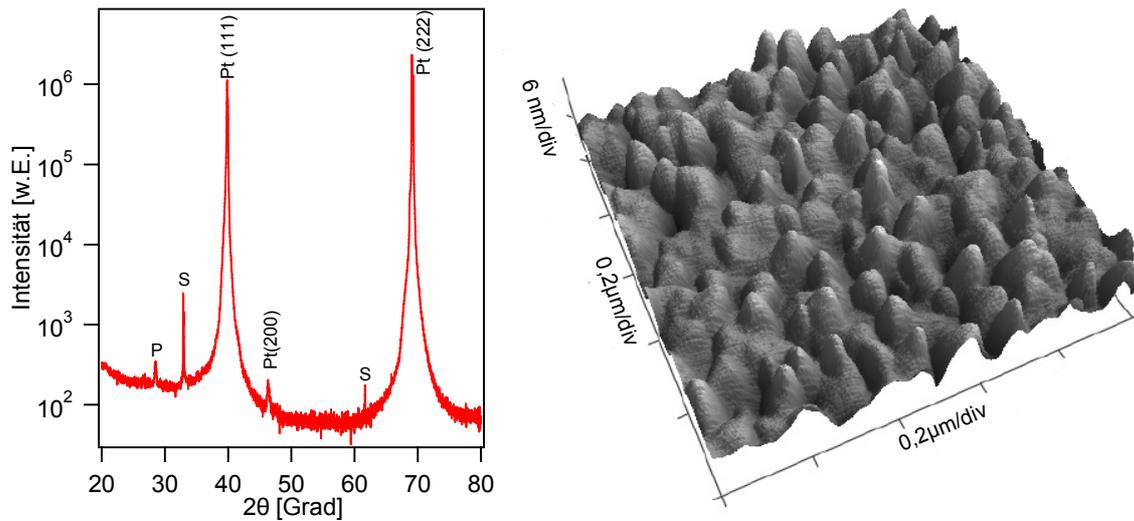
In Abbildung 7.2 sind Sr 3d, Ti 2p und O 1s XP-Spektren und das mit XPS und UPS untersuchte Valenzband eines in O<sub>2</sub> saubergeheizten SrTiO<sub>3</sub>:Nb (100)-Einkristalls gezeigt. Die bei 133,5 eV beziehungsweise 459,1 eV liegenden Sr 3d<sub>5/2</sub> und Ti 2p<sub>3/2</sub>-



**Abbildung 7.2.:** XP-Rumpfniveauspektren sowie XP und UP Valenzbandspektren eines 30 min bei 650 °C in 0,05 Pa Sauerstoff geheizten Strontiumtitanat-Einkristalls. In den Valenzbandspektren sind die beiden Maxima VB(A) und VB(B) zu erkennen. Die Intensität des UP-Valenzbandspektrums unterhalb von 10 eV ist zur besseren Erkennbarkeit um den Faktor 3 multipliziert.

Emissionen können annähernd durch eine Komponente beschrieben werden, während die O 1s-Emission bei 530,4 eV eine starke Asymmetrie zu höheren Bindungsenergien aufweist. Der mittels XPS bestimmte Abstand des Valenzbandmaximums zum Fermi-niveau beträgt  $3,2 \pm 0,1$  eV. Unter Annahme einer Bandlücke von 3,2 eV liegt das Fermi-niveau somit an der Oberfläche auf Höhe des Leitungsbandes, wie auch in der Literatur für SrTiO<sub>3</sub>-Oberflächen berichtet [287, 288].

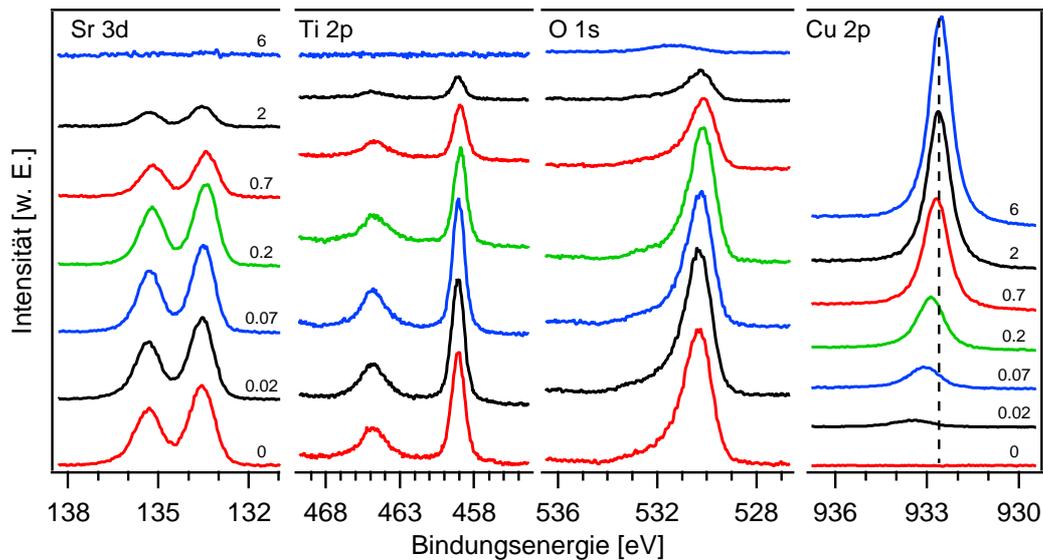
Die für Strontiumtitanat charakteristischen Abstände zwischen den Rumpfniveaus und dem VBM ergeben sich zu  $E_{\text{Sr}3d_{5/2}-\text{VBM}} = 130,31 \pm 0,07$  eV,  $E_{\text{Ti}2p_{3/2}-\text{VBM}} = 455,93 \pm 0,07$  eV und  $E_{\text{O}1s-\text{VBM}} = 527,14 \pm 0,08$  eV, wobei der Fehler durch die Standardabweichung der jeweiligen Bindungsenergie-differenzen der untersuchten Einkristalle bestimmt wurde. Die aus den UPS-Messungen der SrTiO<sub>3</sub>-Einkristalle bestimmten Abstände zwischen Valenzbandmaximum und Fermi-energie variieren leicht zwischen 3,1 und 3,4 eV. Die Einkristalle zeigen Austrittsarbeiten zwischen 4,1 und 4,4 eV. Das Ionisationspotential der SrTiO<sub>3</sub>-Oberflächen liegt zwischen 7,5 und 7,8 eV. Das Valenzband zeigt zwei charakteristische Maxima VB(A) bei 4,9 eV und VB(B) bei 6,6 eV. Ersteres wird mit nichtbindenden O 2p-Niveaus und zweites mit hybridisierten O 2p - Ti 3d-Zuständen erklärt [289]. Die verschiedenen Intensitätsverhältnisse für XPS und UPS kommen durch die mit Ändern der Anregungsenergie unterschiedlich stark variierenden Wirkungsquerschnitte für die O 2p und Ti 3d-Emissionen zustande [290].



**Abbildung 7.3.:** Röntgendiffraktogramm eines Si/SiO<sub>2</sub>(300nm)/TiO<sub>2</sub>(20nm)/Pt(111)(150nm)-Substrats. Die Pt(111)-Orientierung ist eindeutig zu erkennen. Die vom Si stammenden Reflexe sind mit S, die des Probenträgers mit P gekennzeichnet (links). AFM-Aufnahme der Oberfläche der Pt(111)-Schicht (rechts).

### 7.2.2. Platin-Dünnschichten

In Abbildung 7.3 (links) ist ein Röntgendiffraktogramm eines für die Grenzflächenuntersuchung mit BST sowie für die Präparation von Pt/BST/Pt-Varaktoren verwendeten Si/SiO<sub>2</sub> (300nm)/TiO<sub>2</sub> (20nm)/Pt(111) (150nm)-Substrats gezeigt. Aus dem Diffraktogramm kann eine nahezu vollständige (111)-Orientierung der Pt-Schicht abgelesen werden. Das Intensitätsverhältnis des Pt 200 und des Pt 111-Reflexes  $I_{\text{Pt}200}/I_{\text{Pt}111}$  beträgt  $\approx 1 \cdot 10^{-4}$ . In Abbildung 7.3 (rechts) ist eine AFM-Aufnahme der Pt (111)-Oberfläche dargestellt. Das Pt-Substrat zeigt eine mittlere quadratische Rauigkeit von 2,1 nm und eine Korngröße von 115 nm.



**Abbildung 7.4.:** Verlauf der Sr 3d, Ti 2p, O 1s und Cu 2p<sub>3/2</sub>-Emissionen mit zunehmender Cu-Schichtdicke in nm. Die Abnahme der Substratemissionen mit zunehmender Metallschichtdicke bei gleichbleibender Linienform ist zu erkennen. Die für dicke Cu-Schichten beobachtete Bindungsenergie von 932,7 eV ist als vertikale gestrichelte Linie eingefügt.

### 7.3. Grenzflächen zwischen (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> und Cu bzw. Au

Für die Untersuchung der Grenzfläche mit den Metallen Cu und Au wurden sowohl niobdotierte SrTiO<sub>3</sub> (001)-Einkristalle als auch auf Ta-Substraten abgeschiedene BST-Schichten verwendet. Die SrTiO<sub>3</sub> Einkristalle wurden bei 650 °C in 0,05 Pa O<sub>2</sub> für 30 min geheizt, um Kontaminationen an der Oberfläche zu entfernen. Die etwa 200 nm dicken BST-Schichten wurden bei  $T_{\text{sub}} = 650 \text{ °C}$ ,  $p = 5 \text{ Pa}$ ,  $x_{\text{O}_2} = 1\%$  und  $d_{\text{ST}} = 5 \text{ cm}$  mittels Magnetronspütern präpariert.

#### 7.3.1. Cu auf SrTiO<sub>3</sub> (001)

In Abbildung 7.4 ist der Verlauf der Sr 3d, Ti 2p und O 1s-Substratemissionen des SrTiO<sub>3</sub> wie auch die Cu 2p<sub>3/2</sub>-Emission mit schrittweiser Deposition von Cu gezeigt. Die Form der Substratemissionen ändert sich mit zunehmender Cu-Schichtdicke nicht, was gegen eine Grenzflächenreaktion zwischen SrTiO<sub>3</sub> und Cu spricht. Bei einer Cu-Schichtdicke von 6 nm können keine, eindeutig dem Substrat zuzuordnende Emissionen mehr erkannt werden. Die Ursache für die im Falle der dicken Cu-

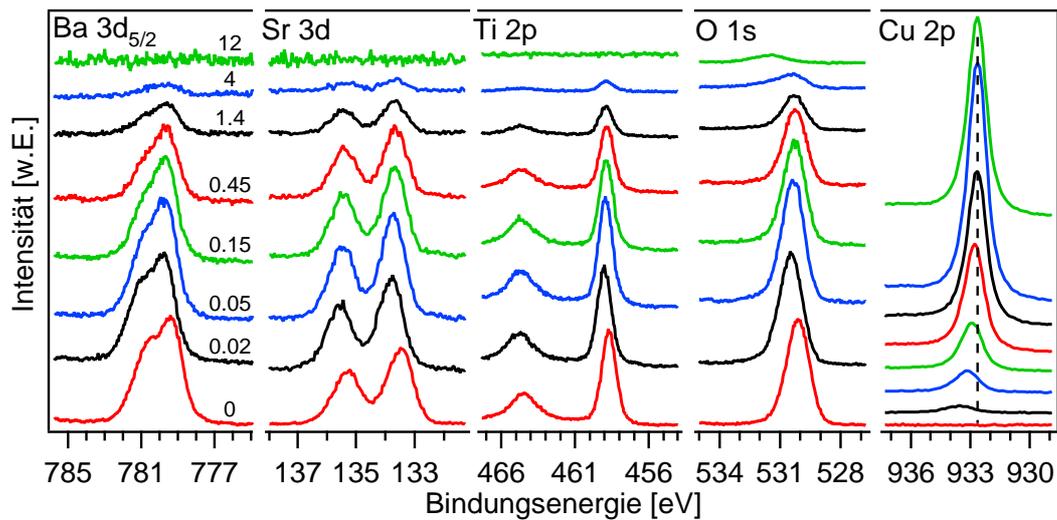
Schicht beobachtete O 1s-Emission mit etwa 7% der Intensität der O 1s-Emission des unbeschichteten Substrats wird auf der Oberfläche adsorbiertem Sauerstoff zugeschrieben, welcher durch eine teilweise Reduktion des SrTiO<sub>3</sub>-Substrats zu erklären wäre.

Die Substratmissionen des SrTiO<sub>3</sub> zeigen eine parallele Verschiebung der Bindungsenergie mit zunehmender Cu-Bedeckung (siehe Abbildung 7.8 weiter unten). Die verglichen mit der Bindungsenergie der Cu 2p-Emission dicker Cu-Schichten ( $d_{\text{Cu}} \geq 0,7 \text{ nm}$ ) von 932,7 eV größeren Werte für kleine Cu-Schichtdicken werden häufig bei Grenzflächenexperimenten beobachtet und sind auf Größeneffekte kleiner Teilchen zurückzuführen. So zeigen kleine Metallcluster auf schlecht leitfähigen Substraten eine Erhöhung der Bindungsenergien um die Coulombenergie  $q^2/(2r)$  durch die verbleibende positive Ladung, verursacht durch den Photoemissionsprozess [235], wobei  $r$  dem Radius der Metallcluster entspricht.

Zu Beginn des Grenzflächenexperimentes liegt der Abstand zwischen Fermienergie und Valenzbandmaximum des unbeschichteten SrTiO<sub>3</sub> bei 3,2 eV und kommt nach Aufbringen von etwa 0,5 nm Cu bei 3,1 eV zu liegen (siehe Abbildung 7.8). Unter Annahme einer Bandlücke von 3,2 eV (siehe Kapitel 3.3.1) entspricht dies einer verschwindend geringen Barrierenhöhe von  $0,1 \pm 0,1 \text{ eV}$  nach Aufbringen von Cu auf einkristallinem SrTiO<sub>3</sub> (001).

### 7.3.2. Cu auf BST

In Abbildung 7.5 sind die BST Substratmissionen sowie die Cu-Emission mit ansteigender Metallbedeckung dargestellt. Mit zunehmender Bedeckung verändert sich die Linienform der Ba-Emission. Dieses allgemein bei der Deposition von Metallen auf BST beobachtete Verhalten wurde bereits in Kapitel 6 beschrieben. Die Änderung der Linienform der Ba 3d-Emission wird nicht einer Grenzflächenreaktion zugeschrieben. Die weiteren Substratmissionen zeigen gleichbleibende Linienformen mit zunehmender Cu-Bedeckung ähnlich wie auch am SrTiO<sub>3</sub> (001)/Cu-Kontakt beobachtet. Wie auch für die SrTiO<sub>3</sub> (001)/Cu-Grenzfläche liegt im Falle der BST/Cu-Grenzfläche eine O 1s-Emission mit etwa 7% der Intensität des unbeschichteten Substrates für eine Cu-Schichtdicke von 12 nm vor, bei welcher die Ba, Sr und Ti-Substratmissionen vollständig abgeschwächt sind. Als Ursache wird an der Oberfläche der BST-Schicht adsorbierter Sauerstoff angenommen, welcher durch



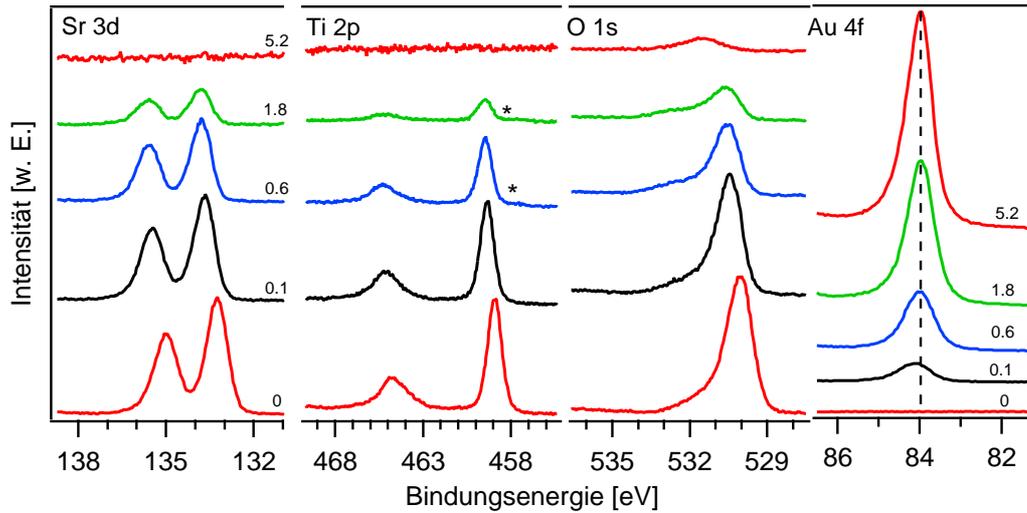
**Abbildung 7.5.:** Verlauf der BST-Substratemissionen sowie der Cu-Emission mit zunehmender Metalldicke in nm. Die für die Cu 2p-Linie erwartete Lage für metallisches Cu bei 932,7 eV ist durch eine vertikale Linie angedeutet.

eine teilweise Reduktion des BST zu erklären wäre. Wie zuvor beschrieben weist die Cu 2p-Emission wiederum für geringe Schichtdicken eine größere Bindungsenergie auf als für metallisches Cu erwartet, was durch Größeneffekte kleiner Teilchen erklärt werden kann [235]. Für  $d_{\text{Cu}} \geq 0,45$  nm stimmt die Lage der Cu 2p-Emission mit der von metallischem Cu überein.

Die Sr 3d, Ti 2p und O 1s-Substratemissionen zeigen eine parallele Verschiebung der Bindungsenergien mit zunehmender Cu-Schichtdicke (siehe Abbildung 7.8), so dass zusammen mit der gleichbleibenden Linienform der Substratemissionen (mit der Ausnahme von Ba) auf das Fehlen einer starken Grenzflächenreaktion geschlossen werden kann. Das unbedeckte Substrat weist einen Abstand zwischen Valenzbandmaximum und Fermienergie von 3,1 eV auf. Mit geringer Cu-Bedeckung steigt  $E_{\text{F}} - E_{\text{VBM}}$  zunächst auf 3,4 eV an und kommt für größere Cu-Schichtdicken bei 3,3 eV zu liegen (siehe Abbildung 7.8). An der BST/Cu Grenzfläche liegt demzufolge keine Barrierenhöhe für die Injektion von Elektronen ins BST vor.

### 7.3.3. Au auf SrTiO<sub>3</sub> (001)

Die Substratemissionen des SrTiO<sub>3</sub> sowie das Au 4f<sub>7/2</sub>-Signal sind in Abbildung 7.6 mit zunehmender Au-Schichtdicke dargestellt. Die Abnahme der Substratemissio-



**Abbildung 7.6.:** Sr 3d, Ti 2p und O 1s-Emissionen des SrTiO<sub>3</sub>-Substrates und der Au 4f<sub>7/2</sub>-Emission mit zunehmender Au-Schichtdicke in nm. Die Linienform der Substratmissionen ändert sich mit ansteigender Au-Bedeckung wenig bis auf die bei einer Au-Schichtdicke  $d_{\text{Au}}$  von 0,6 und 1,8 nm in den Ti 2p-Spektren auftretende Schulter bei kleineren Bindungsenergien, welche Ti<sup>3+</sup> zugeschrieben wird und deren Lage mit Sternen angedeutet ist.

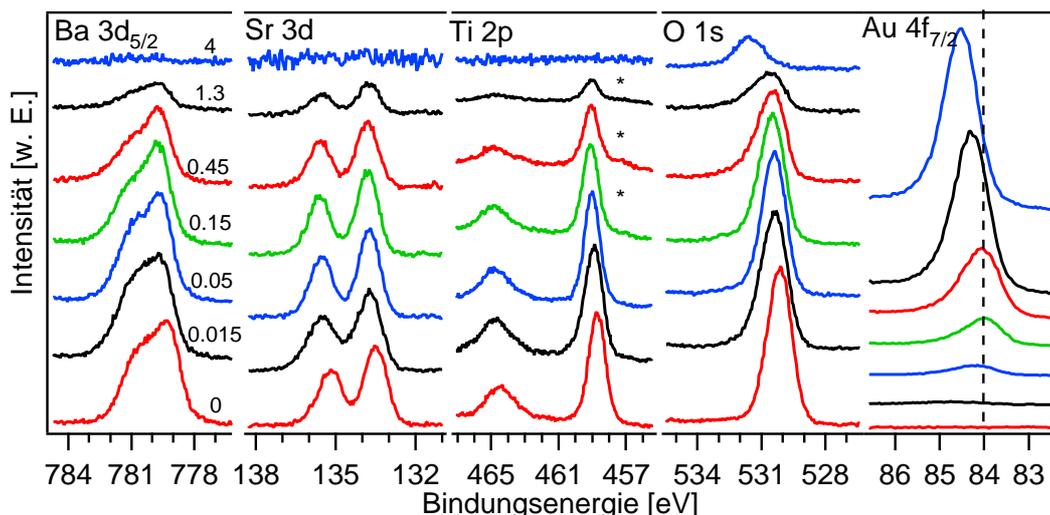
nen sowie die Zunahme der Au 4f<sub>7/2</sub>-Emission mit zunehmender Au-Schichtdicke ist zu beobachten. Die Substratmissionen zeigen mit steigender Au-Bedeckung bis auf die Ti 2p-Emission annähernd gleiche Linienformen. Die Titanemission, der mit 0,6 und 1,8 nm Au bedeckten SrTiO<sub>3</sub>-Einkristalle, weist eine kleine Schulter bei geringeren Bindungsenergien auf, welche Ti<sup>3+</sup> zugeordnet werden kann [291]. Ähnlich zu den Grenzflächen mit Cu sind für eine geschlossene Metallschicht ( $d = 5,2$  nm) die Sr 3d und Ti 2p-Emissionen nicht mehr zu erkennen, während noch ein deutliches O 1s-Signal zu beobachten ist. Im Falle der untersuchten SrTiO<sub>3</sub>/Au-Grenzfläche sind etwa 12 % der Intensität der O 1s-Emission des unbedeckten SrTiO<sub>3</sub>-Substrates nach vollständiger Abschwächung der Sr und Ti-Emissionen zu beobachten, etwas mehr als für die Grenzflächen mit Cu, wo etwa 7 % der Ausgangsintensität gefunden werden. Als Ursache wird, wie auch für die SrTiO<sub>3</sub> (001)/Cu-Grenzfläche, eine teilweise Reduktion des SrTiO<sub>3</sub> angenommen.

Die Substratmissionen zeigen eine annähernd parallele Verschiebung mit ansteigender Au-Schichtdicke (siehe Abbildung 7.8). Die Lage der Au 4f<sub>7/2</sub>-Emission ist

für geringe Au-Bedeckungen etwas oberhalb des für metallisches Au zu erwartenden Wertes von 84 eV anzutreffen und kommt mit zunehmender Au-Bedeckung bei der für metallisches Au erwarteten Bindungsenergie zu liegen. Diese Beobachtung kann, wie auch für dünne Kupferbedeckungen, auf Größeneffekte kleiner Teilchen zurückgeführt werden [235]. Aus der annähernd gleich bleibenden Form und parallelen Verschiebung der Sr 3d, Ti 2p und O 1s-Emissionen wird auf das Fehlen einer starken Grenzflächenreaktion geschlossen. Das Valenzbandmaximum des für die Untersuchung der Grenzfläche zwischen einkristallinem SrTiO<sub>3</sub> (001) und Au verwendeten, unbeschichteten SrTiO<sub>3</sub>-Einkristalles liegt bei 2,9 eV. Aus der Verschiebung der Substratmissionen kann eine Lage des Fermi-niveaus etwa 3,4 eV oberhalb des Valenzbandmaximums für  $d_{\text{Au}} \geq 0,1$  nm abgelesen werden (siehe Abbildung 7.8). Demzufolge sollte mit dem Wissen um die Bandlücke von SrTiO<sub>3</sub> von 3,2 eV ein Ohmscher Kontakt an der Grenzfläche zwischen einkristallinem SrTiO<sub>3</sub> (001) und Au vorliegen.

#### 7.3.4. Au auf BST

In Abbildung 7.7 sind die BST-Substratmissionen sowie die Au-Emission nach schrittweisem Aufdampfen von Au abgebildet. Während die Linienform der Sr 3d-Emission mit zunehmender Au-Schichtdicke gleich bleibt, zeigt die Ti 2p-Emission, wie auch im Falle der SrTiO<sub>3</sub> (001)/Au-Grenzfläche, eine deutliche Emission bei kleineren Bindungsenergien, welche im Graphen mit einem Stern angedeutet ist. Die Emission bei 457-458 eV kann Ti<sup>3+</sup> und somit einer Reduktion des BST-Substrates zugeordnet werden und ist deutlich größer verglichen mit der SrTiO<sub>3</sub> (001)/Au-Grenzfläche. Auch verbleibt eine wesentlich stärkere O 1s-Emission bei höheren Bindungsenergien nach Abschwächung der weiteren Substratmissionen, welche etwa 22% der Intensität des unbedeckten Substrats ausmacht. Ein weiterer deutlicher Unterschied zu den SrTiO<sub>3</sub> (001)-Grenzflächen mit Cu bzw. Au sowie zur BST/Cu-Grenzfläche ist in der Emission des aufgedampften Metalls zu erkennen. Die Au-Emission liegt bei geringer Bedeckung bei etwas größerer Bindungsenergie, schiebt dann auf die für metallisches Au erwartete Bindungsenergie von 84 eV für  $d_{\text{Au}} = 0,45$  nm und kommt für  $d_{\text{Au}} = 4$  nm bei 84,4 eV zu liegen. Alle diese Beobachtungen deuten auf eine chemische Interaktion zwischen Au und dem BST-Substrat hin.

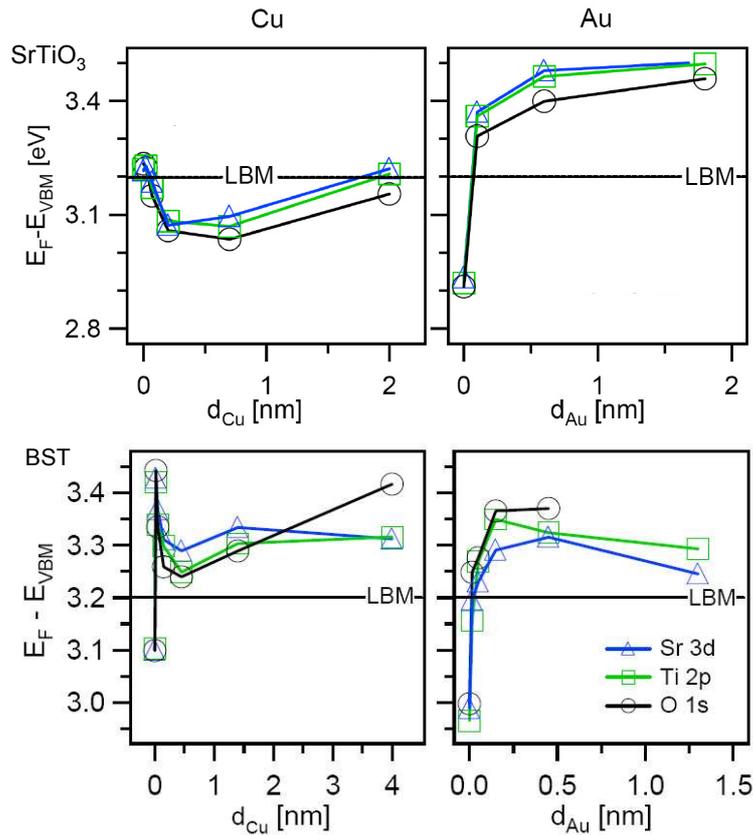


**Abbildung 7.7.:** Verlauf der Emissionen des BST-Substrates und der Au-Emission mit schrittweisem Aufdampfen von Au. Die für metallisches Au erwartete Bindungsenergie von 84 eV ist durch eine vertikale Linie angedeutet.

Der Verlauf der Bindungsenergien mit zunehmender Au Schichtdicke ist in Abbildung 7.8 gezeigt. Ausgehend von  $E_F - E_{VBM} = 2,9$  eV steigt  $E_F - E_{VBM}$  auf etwa 3,3 eV mit zunehmendem  $d_{Au}$  an. Auch für die BST/Au Grenzfläche kann demnach nach Aufdampfen von Au keine Schottky-Barrierenhöhe beobachtet werden.

### 7.3.5. Grenzflächenreaktion und Barrierenhöhen

Für die (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>/Cu-Grenzflächen werden gleichbleibende Linienformen der Substrat- und der Metallemissionen sowie eine parallele Verschiebung der Substratmissionen mit ansteigender Kupferbedeckung vorgefunden, was zunächst gegen eine Grenzflächenreaktion spricht. Jedoch kann eine hochenergetische O 1s-Emission beobachtet werden, welche für geschlossene Cu-Schichten ( $d_{Cu} \geq 6$  nm) gefunden wird und etwa 7% der Intensität des unbedeckten Substrats beträgt. Diese O 1s-Emission ist höchstwahrscheinlich auf eine Reduktion der (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>-Substrate zurückzuführen. Die Grenzflächenreaktion ist im Falle der (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>/Au-Grenzflächen stärker ausgeprägt, was sowohl an einer deutlichen Ti<sup>3+</sup>-Emission in den Ti 2p-Spektren mit Aufbringen von Au, als auch an einer größeren Intensität des für geschlossene Metallschichten beobachteten O 1s-Signals zu erkennen ist. Für die SrTiO<sub>3</sub>/Au-Grenzfläche verbleiben 12%, für die BST/Au-Grenzfläche 22% der Intensität des unbeschichteten Substrates. Für die BST/Au-Grenzfläche kann zudem



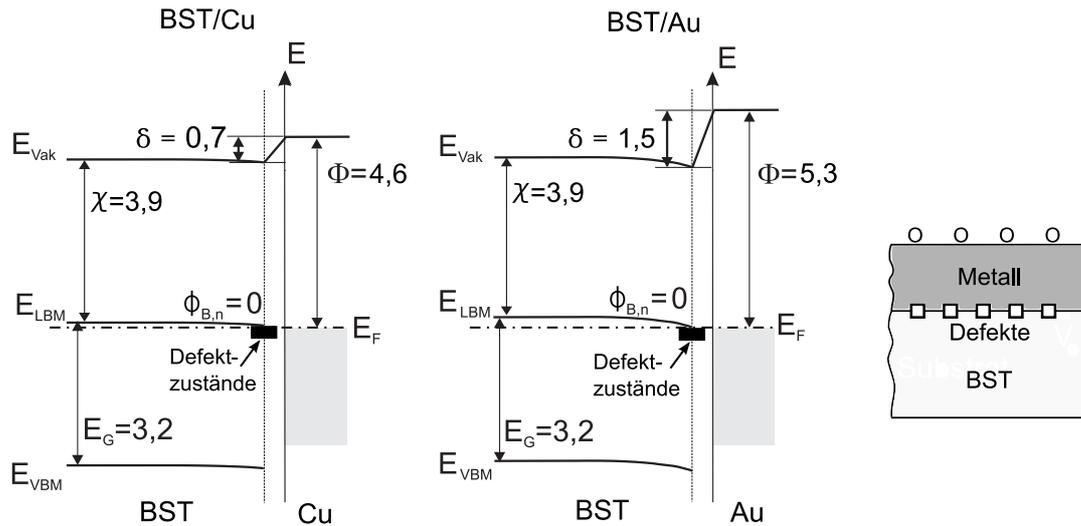
**Abbildung 7.8.:** Aus dem Verlauf der Bindungsenergien der Rumpfemissionen bestimmter Abstand zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum  $E_F - E_{VBM}$  mit zunehmender Metallschichtdicke für Cu (links) bzw. für Au (rechts) auf SrTiO<sub>3</sub> (001) (oben) bzw. auf BST (unten). Da  $E_F - E_{VBM}$  für beide Metalle nach Aufdampfen auf BST und auch für Au auf SrTiO<sub>3</sub> (001) größer ist als die Bandlücke von 3,2 eV, weisen beide Kontakte keine Schottky-Barrierrhöhe auf und bilden einen ohmschen Kontakt aus. Für die SrTiO<sub>3</sub> (001)/Cu-Grenzfläche wird eine geringe Schottky-Barrierrhöhe von  $0,1 \pm 0,1$  eV gefunden.

eine im Vergleich zu metallischem Au um 0,4 eV erhöhte Bindungsenergie für die geschlossene Au-Schicht beobachtet werden. Daraus kann geschlossen werden, dass die Interaktion zwischen Au und der BST-Oberfläche größer ist als zwischen Au und SrTiO<sub>3</sub> (001). Dies könnte mit der unterschiedlichen Zusammensetzung des Substrats, aber auch mit der unterschiedlichen Morphologie zusammenhängen, da auch für die hier nicht präsentierte Grenzfläche zwischen einer polykristallinen SrTiO<sub>3</sub>-Dünnschicht und Au sowohl eine relativ große verbleibende Intensität der O 1s-Emission von  $\approx 30\%$  des unbeschichteten Substrats, als auch eine im Vergleich zu metallischem Au um 0,4 eV größere Bindungsenergie der Au 4f-Emission beobachtet wurde [292].

Eine Reaktion zwischen Cu bzw. Au und (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> ist thermodynamisch nicht zu erwarten, da die Bildungsenthalpien für die Oxide von Cu und Au wesentlich geringer sind als für BaO, SrO und TiO<sub>2</sub> [293]. Jedoch wird in mittels Photoelektronenspektroskopie durchgeführten Grenzflächenexperimenten oft eine Zersetzung des Substrats beobachtet, auch wenn die in Kontakt tretenden Materialien thermodynamisch keine Reaktion miteinander zeigen sollten [294]. Dies kann entweder auf Legierungseffekte [294] oder auf die Freisetzung der Kondensationsenthalpie [295, 296] des abgeschiedenen Materials zurückgeführt werden. Des Weiteren kann die Oberflächenenergie des deponierten Materials zu der Zersetzung des Substrats beitragen, wenn diese durch die Segregation einer Substratspezies an die Oberfläche erniedrigt werden kann [297]. Dies scheint durch die Beobachtung der Sauerstoffkomponente an der Oberfläche der Metallschichten bestätigt zu werden. Die unterschiedlich stark ausgeprägte Reaktion an der Grenzfläche für die Metalle Cu bzw. Au ist möglicherweise durch unterschiedlich große Lösungsenthalpien zu erklären. Lösungsenthalpien für Sr und Ti in Au betragen -262 bzw. -180 kJ/Mol, während für Cu nur -52 bzw. -40 kJ/Mol bestimmt wurden [298]. Eine mögliche Bildung von CuO<sub>x</sub> an der Grenzfläche, welche ebenfalls zu einer Reduktion von (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> führen könnte, wurde nicht beobachtet.

An der Grenzfläche zwischen (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> und Cu bzw. Au können nach Aufdampfen der Metalle keine oder nur verschwindend geringe Schottky-Barrierenhöhen  $\phi_{B,n} \leq 0,2$  eV gefunden werden. Für die Grenzfläche zwischen (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> mit Cu bzw. Au werden nach dem Schottky-Modell Barrierenhöhen von  $\approx 0,7$  bzw.  $1,4$  eV erwartet, wenn die Elektronenaffinität für BST von  $\approx 3,9$  eV und die Austrittsarbeiten von Cu bzw. Au von etwa  $4,6$  und  $5,3$  eV berücksichtigt werden. Diese Werte stimmen in etwa mit den experimentell mittels Untersuchung der elektronischen Transporteigenschaften sowie aus interner Photoemission ermittelten Barrierenhöhen für die SrTiO<sub>3</sub>(001)/Au-Grenzfläche von  $1,2$ - $1,4$  eV [276–278] bzw. die SrTiO<sub>3</sub>(001)/Cu-Grenzfläche von  $0,9$ - $1,0$  [276, 278] überein. Sie stehen jedoch in starkem Kontrast zu den in dieser Arbeit mittels XPS gefundenen Barrierenhöhen von kleiner  $0,2$  eV.

Die elektronischen Eigenschaften des Kontaktes zwischen (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> und Cu bzw. Au nach Aufbringen der Metallisierung lässt sich nicht mittels des Schottky-Modells erklären und wird besser durch eine große Zahl von Grenzflächenzuständen beschrieben, welche das Fermi-niveau an der Oberfläche des SrTiO<sub>3</sub> bei Aufbrin-



**Abbildung 7.9.:** Schematische Banddiagramme des BST/Cu- bzw. BST/Au-Kontakts nach Aufbringen der Metallisierung. Defektzustände pinnen das Fermi-niveau nahe des Leitungsbandminimums, was zu einer verschwindend geringen Schottky-Barrierenhöhe für die Elektronen  $\phi_{B,n}$  führt. An beiden Kontakten liegen große Grenzflächendipole  $\delta = 0,7 \text{ eV}$  für Cu bzw.  $1,5 \text{ eV}$  für Au vor. Rechts ist ein schematisches Modell des BST/Metall-Kontakts dargestellt.

gen von Au bzw. Cu nahe des Leitungsbandminimums pinnen. Das Vorhandensein von Defekten an der (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>/Cu bzw. (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>/Au-Grenzfläche lässt sich sowohl aus der beobachteten Ti<sup>3+</sup>-Emission als auch aus der, auf Reduktion der (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>-Oberfläche hinweisenden, hochenergetischen O 1s-Emission von geschlossenen Metallschichten folgern. In Abbildung 7.9 sind schematische Banddiagramme des BST/Cu- bzw. BST/Au-Kontakts sowie ein Modell der Grenzfläche gezeigt.

Eine Erklärung der verschiedenen beobachteten Barrierenhöhen am Kontakt zwischen (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> und Cu bzw. Au kann durch eine Abhängigkeit der Barrierenhöhe von der Präparation bzw. Nachbehandlung gegeben werden. Eine derartige Abhängigkeit wurde für die BST/Pt-Grenzfläche ausführlich beschrieben. So fanden Shimizu und Okushi einen starken Anstieg der Barrierenhöhe von 0,89 auf 1,42 eV mit einer *in-situ* Ozonbehandlung des SrTiO<sub>3</sub> (001)-Substrates vor Aufbringen von Au ohne Bruch des Vakuums [276] mittels Untersuchung der elektrischen Transporteigenschaften. Jedoch wurden auch im Falle der *in-situ* Deposition von Au und Cu auf im Vakuum gespaltenen SrTiO<sub>3</sub> (001)-Einkristallen hohe Barrierenhöhen  $\phi_{B,n} \approx 0,9$  für Cu bzw.  $1,2 \text{ eV}$  für Au gefunden. Neben den relativ großen Barrierenhöhen für den SrTiO<sub>3</sub> (001)/Au-Kontakt wurde von anderen Autoren mit-

tels Untersuchung der elektrischen Transporteigenschaften auch ein ohmsches Kontaktverhalten für die BST/Au-Grenzfläche berichtet [261].

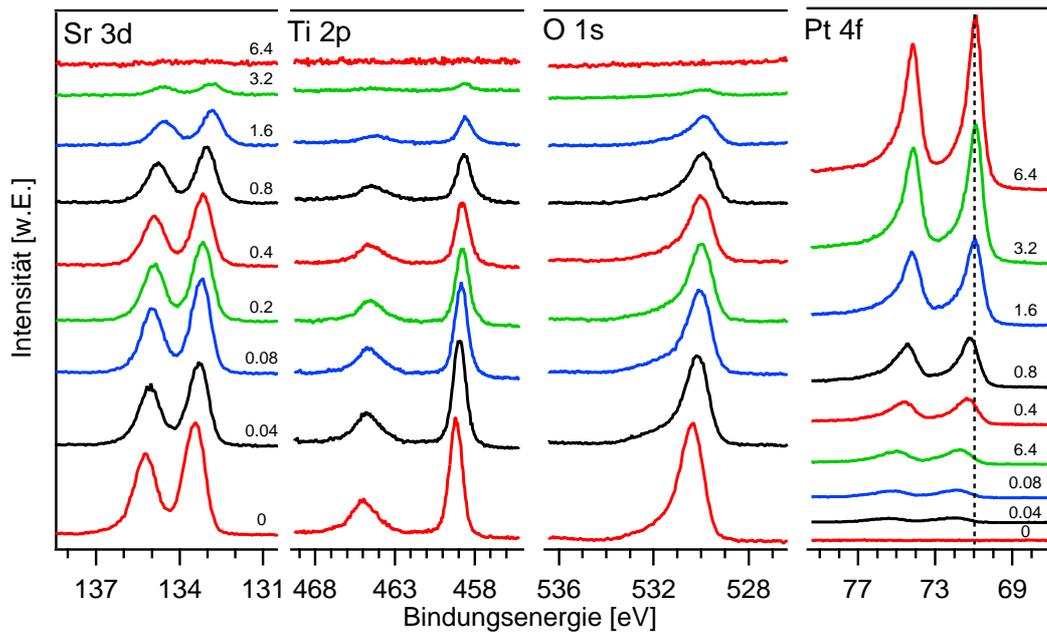
Eine systematische Untersuchung der Abhängigkeit der Barrierenhöhe von den Präparations- und Nachbehandlungsbedingungen für den (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> Kontakt mit Au bzw. Cu liegt jedoch nicht vor. Des Weiteren ist die Diskrepanz der hier mittels Photoelektronenspektroskopie und andernorts aus elektrischen Transporteigenschaften bestimmten Barrierenhöhen bei scheinbar vergleichbaren Präparationsbedingungen (*in-situ* Deposition der Metalle auf sauberen Einkristallobereflächen) nicht verstanden und erfordert weitere vergleichende Untersuchungen der Kontakteigenschaften mittels PES und Messung der elektrischen Transporteigenschaften.

Der Einfluß der Präparationsbedingungen auf die Ti<sup>3+</sup> zugeordneten Defektzustände und die Barrierenhöhe wird im Folgenden für die technologisch bedeutendere Grenzfläche mit Platin näher betrachtet. Pt wurde auch im Rahmen dieser Arbeit als Elektrodenmaterial für die präparierten Dünnschichtvaraktoren eingesetzt.

#### 7.4. Grenzflächen zwischen (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> und Pt

Platin findet häufig Verwendung als Elektrodenmaterial in elektrokeramischen Bauteilen basierend auf ferroelektrischen Dünnschichten wie z.B. BST. Wie in Kapitel 5 beschrieben, haben die Grenzflächen zwischen BST und Pt einen Einfluß auf die Verluste der untersuchten Varaktoren. Davon ausgehend wurde in dieser Arbeit der Einfluss der Präparationsbedingungen auf die Kontaktbildung, insbesondere auf die Schottky-Barrierenhöhe, untersucht.

Zuerst wird in Abschnitt 7.4.1 und 7.4.2 auf die Grenzflächen zwischen SrTiO<sub>3</sub> (001) bzw. BST und aufgebrachtem Pt und in Abschnitt 7.4.3 zwischen Pt und aufgebrachtem BST eingegangen und anschließend in Abschnitt 7.4.4 und 7.4.5 der Einfluss der Auslagerungsbedingungen auf die SrTiO<sub>3</sub> (001)/Pt bzw. BST/Pt-Grenzfläche beschrieben. In Abschnitt 7.4.6 wird der Einfluss der Nachbehandlungsbedingungen auf die Barrierenhöhe in Beziehung zum Modell von Cowley und Sze diskutiert (siehe Abschnitt 2.4) und in Abschnitt 7.4.7 wird auf die mikroskopische Ursache der Variation der Barrierenhöhe eingegangen.



**Abbildung 7.10.:** Sr 3d, Ti 2p, O 1s-Substratmissionen sowie Pt 4f-Emission mit ansteigender Pt-Schichtdicke in nm. Die für metallisches Pt erwartete Bindungsenergie von 71 eV ist durch eine vertikale, gestrichelte Linie angedeutet.

#### 7.4.1. Pt auf SrTiO<sub>3</sub> (001)

In Abbildung 7.10 sind die Sr 3d, Ti 2p und O 1s-Substratmissionen sowie die Pt 4f-Emission mit zunehmender Pt-Schichtdicke  $d_{\text{Pt}}$  gezeigt. Aus der exponentiellen Abnahme der Substratmissionen kann auf ein Lagenwachstum des Platins auf SrTiO<sub>3</sub> (001) geschlossen werden, was in Einklang mit AFM-Untersuchungen ist. Die Substratmissionen zeigen unabhängig von der Pt-Bedeckung weitgehend gleichbleibende Linienformen. Die Ti 2p-Emission weist allerdings eine geringe Schulter bei kleineren Bindungsenergien auf, welche Ti<sup>3+</sup> zugeschrieben wird. Auf die an der SrTiO<sub>3</sub>/Pt-Grenzfläche beobachtete Ti<sup>3+</sup>-Emission wird ausführlicher in Abschnitt 7.4.7 eingegangen. Die Pt 4f-Emission liegt für geringe Pt-Bedeckungen wie auch für Cu bzw. Au bei geringeren Bindungsenergien als für metallisches Pt beobachtet ( $BE = 71 \text{ eV}$ ) und kommt für größere  $d_{\text{Pt}}$  auf diesem Wert zu liegen. Ähnliche Beobachtungen wurden auch von Bahl *et al.* an auf SrTiO<sub>3</sub> (001)-Einkristallen aufgedampften Pt-Schichten gemacht [299]. Die höheren Bindungsenergien des Pt bei kleinen Bedeckungen können wie auch für Cu und Au durch die Eigenschaften kleiner Teilchen erklärt werden [235].

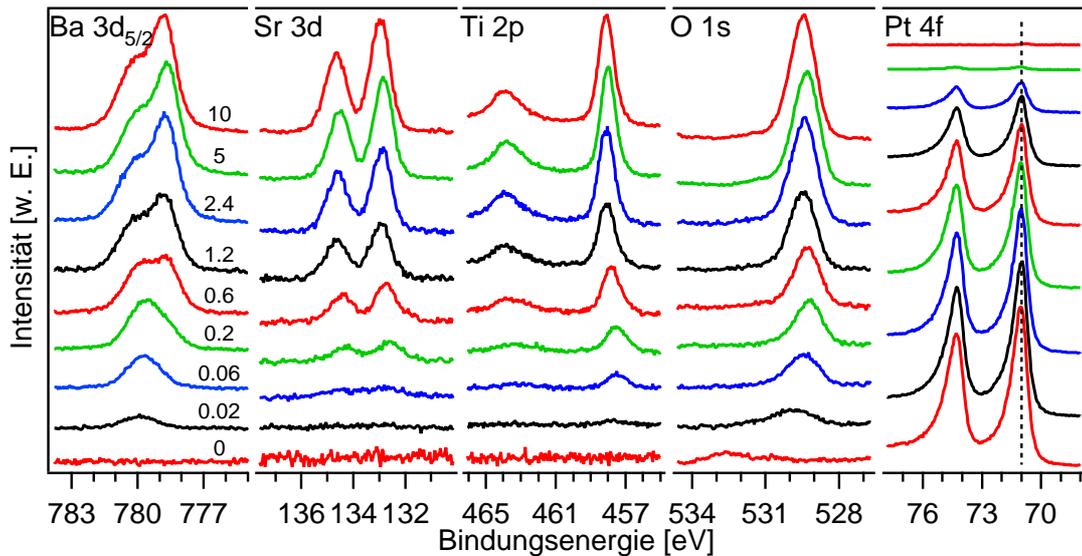
Die Substratmissionen weisen eine parallele Bindungsenergieverschiebung mit Aufbringen von Pt auf, was zusammen mit der annähernd gleichbleibenden Linienform der Substratlinien für eine geringe Grenzflächenreaktion spricht. Der aus den Substratmissionen bestimmte Verlauf des Abstands zwischen Fermienergie und Valenzbandmaximum  $E_F - E_{\text{VBM}}$  ist in Abbildung 7.13 dargestellt. Für das unbeschichtete  $\text{SrTiO}_3$  (001)-Substrat liegt die Fermienergie 3,25 eV oberhalb des Valenzbandmaximums, was unter Beachtung der Bandlücke von  $\text{SrTiO}_3$  von 3,2 eV in etwa einer Lage der Fermienergie auf Höhe des Leitungsbandminimums entspricht. Mit Aufbringen von Pt sinkt  $E_F - E_{\text{VBM}}$  auf  $\approx 2,7$  eV ab, was einer Schottkybarrierenhöhe für die Elektronen von  $0,5 \pm 0,1$  eV gleich kommt. Die experimentell in dieser Arbeit mittels *in-situ* Photoemission ermittelte Barrierenhöhe von auf  $\text{SrTiO}_3$  (001) abgeschiedenem Pt steht somit im Einklang mit den in der Literatur gefundenen Werten (siehe Abschnitt 7.1).

#### 7.4.2. Pt auf BST

Für die Untersuchung der BST/Pt-Grenzfläche wurden zunächst 200 nm dicke BST-Dünnschichten auf den in Abschnitt 7.2.2 beschriebenen Pt-Substraten abgeschieden. Um die Stöchiometrie der BST-Schichten zu gewährleisten wurden als Depositionsparameter  $T_{\text{sub}} = 650^\circ\text{C}$ ,  $p = 5$  Pa,  $x_{\text{O}_2} = 1\%$  und  $d_{\text{ST}} = 10$  cm für die Präparation der BST-Schichten gewählt (siehe Kapitel 5). In Abbildung 7.11 sind die BST-Substratmissionen sowie die Pt-Emission mit schrittweiser Abscheidung von Pt auf BST gezeigt. Mit zunehmender Pt-Schichtdicke nimmt, wie auch für die  $\text{SrTiO}_3$  (001)/Pt-Grenzfläche, die Intensität exponentiell ab, so dass ebenfalls auf ein Lagenwachstum von Pt auf BST geschlossen werden kann. Wie auch für das  $\text{SrTiO}_3$  (001)-Substrat beobachtet, weisen die Substratmissionen mit Aufbringen von Pt keine deutlichen Änderungen der Linienform auf.

Die O 1s-Emission der stöchiometrischen BST-Schicht zeigt, wie auch für das  $\text{SrTiO}_3$ -Substrat beobachtet, eine deutliche Schulter bei höheren Bindungsenergien, welche z.B. durch Hydroxide erklärt werden könnte [126]. Diese könnten einen Einfluss auf die Barrierenbildung haben. Es wurde jedoch auch die Kontaktbildung zwischen einer BST-Schicht mit etwa 25 % Ti-Überschuss und Pt untersucht, welche keine Sauerstoffkomponente bei größerer Bindungsenergie zeigt (siehe Abschnitt 5.6.2).





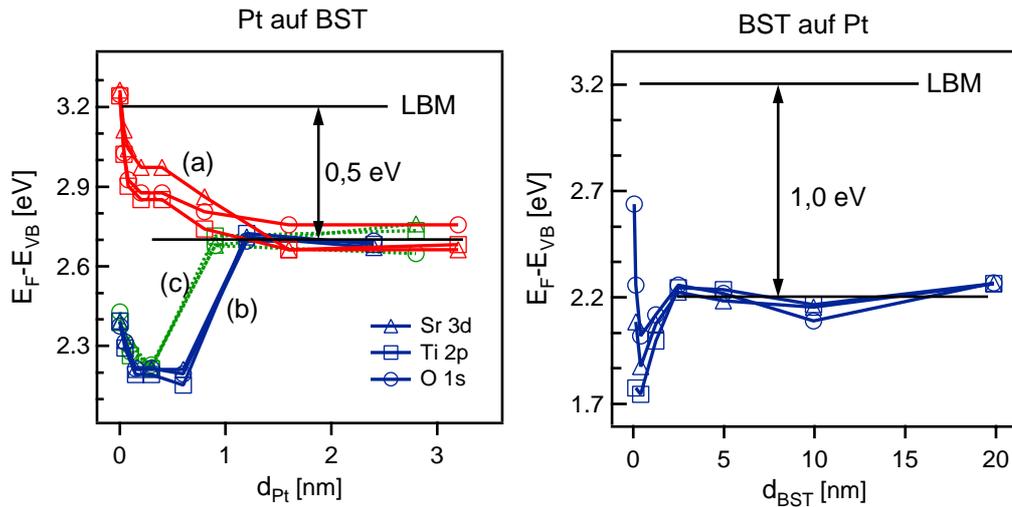
**Abbildung 7.12.:** Darstellung der Pt-Emission sowie der BST-Rumpfniveaus im Verlauf der schrittweisen Abscheidung von BST auf Pt.

einer Bindungsenergie von 71,0 eV zu erkennen. Die O 1s-Emission kann auf der Oberfläche adsorbiertem Sauerstoff zugeordnet werden, so dass eine Bildung von  $\text{PtO}_x$  durch das Ausheizen ausgeschlossen werden kann [300]. Eine Bildung von  $\text{PtO}_x$  kann auch für die Deposition von BST auf Pt ausgeschlossen werden, was an der mit zunehmender BST-Schichtdicke gleichbleibenden Pt-Emission zu erkennen ist.

Aus dem Verlauf der Bindungsenergien kann, wie in Abbildung 7.13 gezeigt, auf die Barrierenhöhe geschlossen werden. Für BST-Schichtdicken oberhalb von 2 nm kommt  $E_F - E_{\text{VBM}}$  bei 2,2 eV zu liegen, so dass sich für den Fall der BST-Deposition auf Pt eine Barrierenhöhe von  $1,0 \pm 0,1$  eV einstellt. Für BST-Schichtdicken kleiner als 2 nm verlaufen die Bindungsenergien der BST-Emissionen nicht parallel, was der noch nicht vollständig ausgebildeten elektronischen Struktur zugeschrieben wird.

#### 7.4.4. Pt auf $\text{SrTiO}_3$ (001) Auslagerungsexperimente

Im Folgenden wird der Einfluß eines Heizschrittes unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen auf die Eigenschaften der  $\text{SrTiO}_3$  (001)/Pt-Grenzfläche anhand eines mit einer 2 nm dicken Pt-Schicht bedeckten  $\text{SrTiO}_3$  (001)-Substrats aufgezeigt, welches nach Abscheidung von Pt in Sauerstoff bzw. Vakuum geheizt wurde.

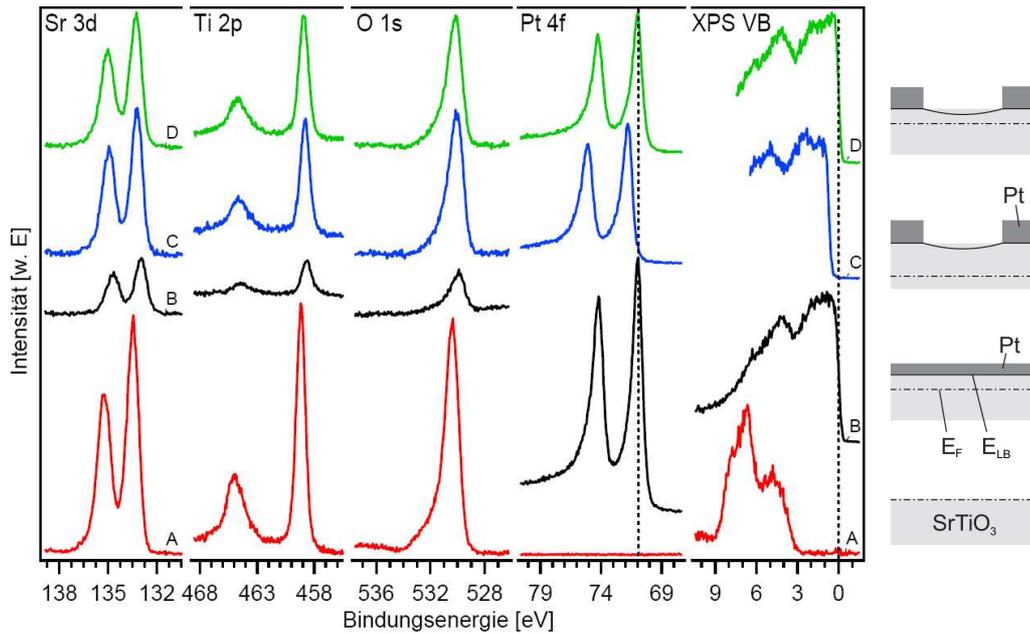


**Abbildung 7.13.:** Aus den BST-Rumpfniveaus bestimmter Verlauf der Fermienergie im Falle der Deposition von Pt (links) an der Oberfläche von (a) SrTiO<sub>3</sub> (001), (b) stöchiometrischem BST und (c) unstöchiometrischem BST mit zunehmender Pt-Schichtdicke  $d_{\text{Pt}}$ , sowie für die Deposition von BST auf Pt (rechts).

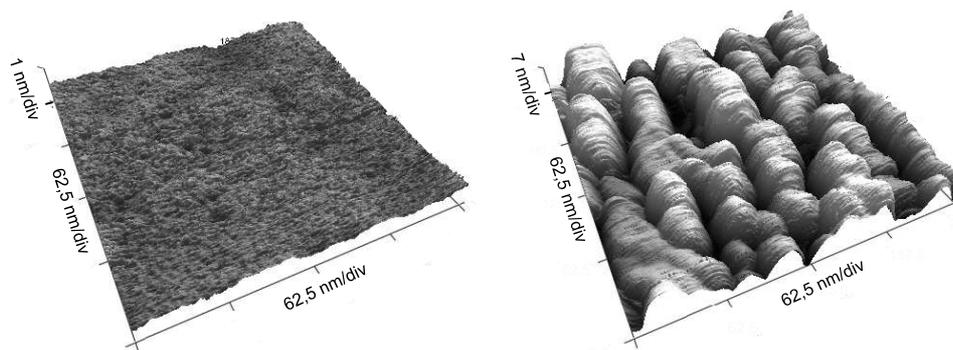
In Abbildung 7.14 sind die Sr 3d, Ti 2p, O 1s-Substratmissionen sowie die Pt 4f-Emission und das auf das Maximum normierte Valenzband des unbeschichteten SrTiO<sub>3</sub> (001)-Einkristalls, nach Aufbringen von 2 nm Pt sowie nach 30 Minuten Heizen bei 400 °C in 0,05 Pa O<sub>2</sub> bzw. in Vakuum ( $p = 10^{-5}$  Pa) präsentiert.

Nach der Deposition einer Pt-Schicht einer Dicke von 2 nm nehmen die Substratmissionen wie erwartet ab und die Pt 4f-Emission sowie die bis zur Fermikante reichenden Valenzbandzustände des Pt sind zu erkennen. Die Lage der Pt 4f-Emission bei 71,0 eV entspricht der metallischen Platins. Nach Aufbringen der Pt-Schicht ist aus der Verschiebung der Substratmissionen eine Barrierenhöhe für die Elektronen von  $0,6 \pm 0,1$  eV abzulesen. Der folgende Heizschritt in 0,05 Pa O<sub>2</sub> führt zu einem deutlichen Anstieg der Substratsignale sowie zu einem Abfall der Pt-Intensität. Dies kann auf die Bildung von 3-dimensionalen Pt-Inseln aus der flächigen Pt-Schicht zurückgeführt werden, was durch AFM-Messungen untermauert wird (siehe Abbildung 7.15).

Die Linienform der Substratmissionen, ausgenommen der Schulter bei kleineren Bindungsenergien der Ti 2p-Emission (siehe Abschnitt 7.4.7) sowie die Linienform der Pt-Emission zeigen keine Änderung mit Ausheizen in Sauerstoff, so dass unter



**Abbildung 7.14.:** Sr 3d, Ti 2p, O 1s und Pt 4f-Emissionen sowie auf das Maximum normiertes Valenzband des SrTiO<sub>3</sub> (001) Substrates (A), nach Aufbringen einer 2 nm dicken Pt-Schicht (B), 30 min Heizen bei 400 °C in 0,05 Pa O<sub>2</sub> (C) sowie 30 min Heizen bei 400 °C in UHV (D). Die energetische Lage des metallischen Platins bei 71 eV sowie der Fermienergie bei 0 eV sind durch vertikale, gestrichelte Linien gegeben. In der Skizze rechts sind die Morphologie sowie die Bandstruktur der Probe angedeutet.



**Abbildung 7.15.:** AFM-Bilder der Oberfläche eines SrTiO<sub>3</sub> (001)-Substrats nach Beschichten mit 3 nm Pt (links) und nach Heizen der beschichteten Probe bei 400 °C in Sauerstoff (rechts). Die Bildung von 3-dimensionalen Pt-Inseln aus der flächigen Pt-Schicht ist deutlich erkennbar.

anderem eine Grenzflächenreaktion mit Bildung von PtO<sub>x</sub> ausgeschlossen werden kann.

Während die Substratmissionen nur eine geringe Verschiebung zu etwa 0,1 eV kleineren Bindungsenergien zeigen, verschieben die Pt 4f-Emission um 0,8 eV und die Fermikante um 0,7 eV. Dies ist, wie beschrieben, nicht auf eine Oxidation des Pt, sondern auf eine Oberflächenphotospannung (siehe Kapitel 3.3.1) aufgrund der Bestrahlung der Grenzfläche mit Röntgenstrahlung während der Untersuchung mittels XPS zurückzuführen. Die Oberflächenphotospannung führt zu einer Verschiebung aller Bindungsenergien, inklusive der Fermienergie des Substrates, zu höheren Energien, was bei der Bestimmung der Barrierenhöhen berücksichtigt werden muss. Da die Bindungsenergie des Pt 4f-Niveaus abhängig von Größeneffekten ist, wird für die Bestimmung der Barrierenhöhen die Lage der Fermienergie verwendet. Aus der Bindungsenergie der Substratniveaus ergibt sich für die in O<sub>2</sub> geheizte Probe, unter Berücksichtigung der Oberflächenphotospannung, eine Barrierenhöhe von  $\phi_{B,n} = 1,2 \pm 0,1$  eV. Die für  $\phi_{B,n} = 1,2$  eV erwartete Photospannung von 0,6 eV (siehe Gleichung 3.7 in Abschnitt 3.3.1) ist kleiner als die tatsächlich gemessene. Dies deutet auf eine noch höhere Barriere an der SrTiO<sub>3</sub>-Grenzfläche hin. Es wird angemerkt, dass die aus der Bindungsenergie bestimmte Barrierenhöhe von 1,2 eV nur eine untere Grenze für die tatsächliche Barrierenhöhe darstellt, da lateral inhomogene Oberflächenpotentiale [301, 302] zu einer nicht vollständig ausgebildeten Bandverbiegung in den Regionen zwischen den Pt-Inseln führen (siehe Skizze in Abbildung 7.14 (rechts)).

Nach Heizen bei 400 °C in Vakuum kann keine weitere Änderung der Intensitäten, verglichen zum Heizschritt in O<sub>2</sub>, festgestellt werden. Die Pt 4f-Emission sowie die Fermikante sind wieder zu für metallisches Platin typischen Werten verschoben, woraus auf ein Fehlen der vorher beobachteten Oberflächenphotospannung geschlossen werden kann. Aus der Verschiebung der Substratmissionen zu größeren Bindungsenergien sowie dem Fehlen der Photospannung ergibt sich aus den Bindungsenergien des SrTiO<sub>3</sub> eine Barrierenhöhe von  $\phi_{B,n} = 0,3 \pm 0,1$  eV. Die geringere Barrierenhöhe nach Heizen im UHV, verglichen zu der Barrierenhöhe nach Aufbringen von Pt, könnte ebenfalls durch lateral inhomogene Oberflächenpotentiale zwischen den Pt-Inseln erklärt werden. Demnach wären die Barrierenhöhen nach Aufbringen von Pt und nach Heizen in Vakuum miteinander vergleichbar. Die Größenordnung der für diese beiden Grenzflächen nicht zu beobachtende Oberflächenphotospannung ergibt

sich direkt aus Gleichung 3.7. So wird für  $\phi_{B,n} = 0,6$  für die verwendeten experimentellen Bedingungen nur eine Oberflächenphotospannung von 0,02 eV erwartet.

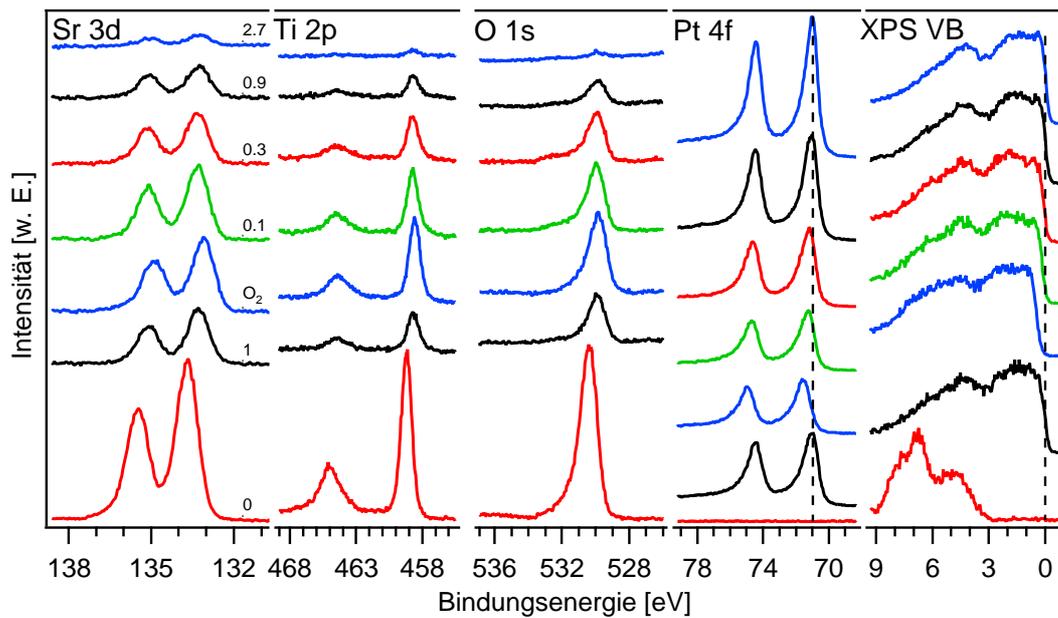
### 1nm Pt auf SrTiO<sub>3</sub> ausgelagert und Fortsetzen der Pt-Deposition

Zum weiteren Verständnis der Grenzflächeneigenschaften am SrTiO<sub>3</sub> (001)/Pt-Kontakt wurde eine 1 nm dünne Pt Schicht auf ein SrTiO<sub>3</sub> (001) Substrat aufgebracht, in O<sub>2</sub> geheizt und anschließend weiter mit Pt beschichtet. In Abbildung 7.16 sind die Sr 3d, Ti 2p und O 1s-Substratmissionen sowie die Pt 4f-Emission und das Valenzband gezeigt. Mit Aufbringen von  $\approx 1$  nm Pt sinkt die Intensität der Substratreflexe wie erwartet ab. Aus der Lage des Valenzbandmaximums des unbeschichteten SrTiO<sub>3</sub> von  $\approx 3,2$  eV und der Verschiebung der Substratsignale mit Aufbringen von Pt kann eine Barrierenhöhe von  $0,45 \pm 0,1$  eV bestimmt werden. Nach 30 Minuten Heizen bei 400 °C in 0,05 Pa O<sub>2</sub> wird eine Verschiebung der Substratmissionen um 0,15 eV zu größeren Bindungsenergien festgestellt. Die Pt 4f Emission und die Fermikante zeigen Verschiebungen um 0,5 bzw 0,45 eV zu höheren Bindungsenergien nach Heizen in Sauerstoff, welche wie vorher beschrieben auf eine Oberflächenphotospannung zurückgeführt werden. Somit ergibt sich  $\phi_{B,n} = 1,05 \pm 0,1$  eV. Wie schon beschrieben ist die deutliche Zunahme der Substratmissionen sowie die Abnahme der Pt-Emission auf eine Inselbildung der Pt-Schicht zurückzuführen.

Mit weiterem Aufbringen von etwa 0,1 nm Pt auf den in O<sub>2</sub> geheizten SrTiO<sub>3</sub> (001)/Pt-Kontakt verschieben die Substratmissionen zu 0,2 eV größeren Bindungsenergien und die Oberflächenphotospannung nimmt auf etwa 0,1 eV ab, was in einer Barrierenhöhe von  $0,5 \pm 0,1$  eV resultiert. Mit zunehmender Pt-Bedeckung stellt sich die vor Heizen in Sauerstoff beobachtete Barrierenhöhe von  $0,45 \pm 0,1$  eV ein. Demnach kann die für den SrTiO<sub>3</sub> (001)/Pt-Kontakt nach Heizen in Sauerstoff beobachtete große Barrierenhöhe alleine durch Fortführen der Pt-Beschichtung ohne Heizen in Vakuum verringert werden.

#### 7.4.5. Pt auf BST Auslagerungsexperiment

Um die Abhängigkeit der Barrierenhöhe von der Nachbehandlung am BST/Pt-Kontakt zu untersuchen, wurde eine auf einem SrTiO<sub>3</sub> (001) Einkristall abgeschiedene, etwa 200 nm dicke, BST-Schicht verwendet, um Photospannungen am rückwärti-

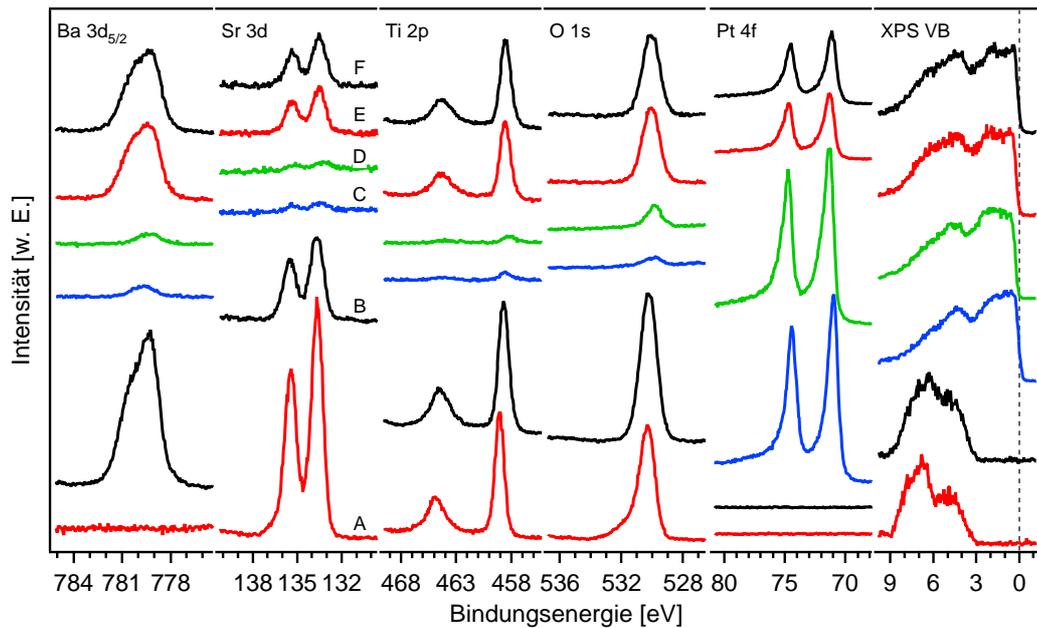


**Abbildung 7.16.:** Sr 3d, Ti 2p, O 1s wie auch Pt 4f-Emissionen und auf das Maximum normierte Valenzbandspektren des unbeschichteten SrTiO<sub>3</sub> (001)-Substrates sowie nach Deposition von 1 nm Pt und Heizen in O<sub>2</sub> und darauf folgender Deposition von Pt (Schichtdicken in nm).

gen Kontakt auszuschließen. In Abbildung 7.17 sind die Rumpfniveaumissionen sowie das auf das Maximum normierte Valenzband der Probe dargestellt. Die für die BST-Oberflächen typische, aus zwei Komponenten bestehende Ba 3d-Emission zeigt wie in Kapitel 6 beschrieben nach Aufbringen von Pt eine Verringerung der Aufspaltung der beiden Komponenten.

Nach 30 min Heizen bei 400 °C in 0,05 Pa O<sub>2</sub> ist keine deutliche Änderung der Intensitäten zu erkennen, jedoch nach 30 min Heizen bei 600 °C in 0,05 Pa O<sub>2</sub>. Dies kann mit einer für die dickere Pt-Schicht notwendigen, höheren Temperatur für die Bildung von Pt-Inseln auf der Oberfläche erklärt werden, welche für die Änderung der Intensität mit Heizen verantwortlich ist. Gemeinsam mit der Inselbildung ändert sich auch die Form der Ba 3d-Emission, was ebenfalls auf eine teilweise von Pt unbedeckte BST-Oberfläche hinweist.

Nach Aufbringen der Pt-Schicht liegt, wie auch für das BST/Pt-Grenzflächenexperiment beobachtet, eine Schottky-Barrierenhöhe von  $0,5 \pm 0,1$  eV vor. Mit Heizen bei 400 °C in O<sub>2</sub> verschieben die Substratemissionen um 0,2 eV zu kleineren Bindungsenergien. Des Weiteren lässt sich aus der Verschiebung der Pt 4f-Emission



**Abbildung 7.17.:** Rumpfniveauspektren sowie auf das Maximum normiertes Valenzband des SrTiO<sub>3</sub>(001) Substrates (A), der abgeschiedenen BST-Schicht (B), nach Aufbringen von 3 nm Pt (C), 30 min Heizen bei 400 °C in 0,05 Pa O<sub>2</sub> (D), 30 min Heizen bei 600 °C in 0,05 Pa O<sub>2</sub> (E) sowie 30 min Heizen bei 400 °C im Vakuum ( $p = 10^{-5}$  Pa) (F).

und der Fermikante eine Photospannung von 0,3 eV ablesen, was einer Schottky-Barrierenhöhe von  $1,0 \pm 0,1$  eV gleich kommt. Dieser Wert entspricht der ermittelten Barrierenhöhe für die Deposition von BST auf Pt.

Der Heizschritt bei 600 °C in O<sub>2</sub> führt zu einer Verringerung der aus den Bindungsenergien bestimmten Barrierenhöhe auf  $0,7 \pm 0,1$  eV. Die Photospannung bleibt jedoch konstant bei 0,3 eV, was nahelegt, dass sich die Barrierenhöhe unter den Pt-Inseln nicht verringert hat. Dies bestätigt den Einfluss lateral inhomogener Oberflächenpotentiale. Nach Heizen in Vakuum wird die Photospannung auf 0,1 eV verringert und  $\phi_{B,n}$  wird zu  $0,5 \pm 0,1$  eV bestimmt.

#### 7.4.6. Variation der Barrierenhöhe mit den Präparationsbedingungen

Wie sich aus den beschriebenen Experimente ergibt, kann der Kontakt zwischen (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> und Pt zwei verschiedene Zustände aufweisen, welche zu unterschiedlichen Barrierenhöhen führen. Für die Grenzfläche existiert nach Aufbringen von Pt

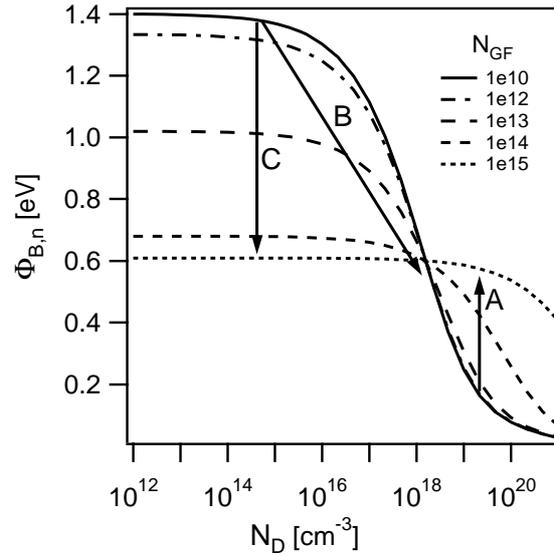
sowie nach Heizen in Vakuum ein reduzierter Zustand mit einer kleinen Barrierenhöhe von  $0,5 \pm 0,1$  eV. Nach Heizen in O<sub>2</sub> als auch Aufbringen von BST auf Pt befindet sich die Grenzfläche in einem oxidierten Zustand mit  $\phi_{B,n} \geq 1,2$  eV (SrTiO<sub>3</sub> (001)) bzw. 1,0 eV (BST).

Obwohl mehrere Untersuchungen der Änderung der Barrierenhöhe an (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>-Grenzflächen in Abhängigkeit von der Atmosphäre während des Heizens bekannt sind [15, 266, 267], wurde nur von Dawber *et al.* eine Erklärung für die Variation der Barrierenhöhe mit den Präparationsbedingungen vorgeschlagen [280, 281]. Die Autoren benutzten das Modell von Cowley und Sze (siehe Gleichung 2.23 in Abschnitt 2.4), um die Schottky-Barrierenhöhe zu berechnen. Hierbei handelt es sich um ein phänomenologisches Modell, welches die Barrierenhöhe in Zusammenhang mit der Austrittsarbeit des Metalls und der Stärke des Fermi-Level-Pinnings bringt [96]. Hierfür wurden zusätzlich zur Raumladung im Halbleiter und der Ladung im Metall Grenzflächenzustände eingeführt, deren Ladung von der Lage des Fermi-niveaus bezüglich des Ladungsneutralitätsniveaus bedingt ist. Grenzflächenzustände am Metall/Halbleiterkontakt werden unter anderem durch Wellenfunktionen des Metalles verursacht, welche in den Halbleiter hineinreichen (sogenannte MIGS, engl. Metal Induced Gap States) und sind intrinsisch auch für kristallographisch perfekte Grenzflächen [96, 97, 132]. Zusätzlich können extrinsische Grenzflächendefekte, welche von kristallographischen Defekten herrühren, die Grenzflächendefektkonzentration erhöhen. Die Position des Ladungsneutralitätsniveaus ist abhängig von der elektronischen Struktur des Materials und der Art der Grenzflächenzustände und wurde von Robertson und Chen für MIGS in SrTiO<sub>3</sub> zu 2,6 eV oberhalb des Valenzbandmaximums berechnet [97].

Laut Gleichung 2.23 kann die Größe der Barrierenhöhe durch eine Variation folgenden Größen beeinflusst werden:

- Austrittsarbeit des Metalls  $\Phi_M$
- Grenzflächenzustandsdichte  $N_{GF}$
- Lage des Ladungsneutralitätsniveaus
- Dotierkonzentration

Dawber *et al.* haben die Abhängigkeit von der Dotierkonzentration als Ursache für die Variation der Barrierenhöhe (bei Verwendung des selben Kontaktmetalls)



**Abbildung 7.18.:** Schottkybarrierenhöhe berechnet nach Gleichung 2.23 in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration  $N_D$  für verschiedene Grenzflächen-defektkonzentrationen  $N_{GF}$ . Die benutzten Werte  $E_G = 3,2$  eV,  $\phi_{CNL} = 2,6$  eV,  $d_i = 0,5$  nm,  $\varepsilon_s = 400\varepsilon_0$  und  $\varepsilon_i = \varepsilon_0$  sind die selben, die von Dawber benutzt wurden [280, 281]. Für die Elektronenaffinität von SrTiO<sub>3</sub> wurden 4,2 eV und für die Austrittsarbeit von Pt 5,6 eV eingesetzt. Die Pfeile beschreiben die möglichen Änderungen der Barrierenhöhe, die im Text diskutiert werden.

verantwortlich gemacht [280, 281]. In Abbildung 7.18 ist der aus Gleichung 2.23 berechnete Verlauf der Barrierenhöhe in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration  $N_D$  für verschiedene Grenzflächenzustandsdichten  $N_{GF}$  für eine Lage des Ladungsneutralitätsniveaus 2,6 eV oberhalb des VBM gezeigt.

Für hohe Dotierkonzentrationen sinkt  $\phi_{B,n}$  unabhängig von der Grenzflächenzustandsdichte auf null. Dies ist bedingt durch die Zunahme der Raumladungsdichte des Halbleiters mit ansteigender Dotierung und wird mathematisch durch den {...}-Term in Gleichung 2.23 bewirkt. Je größer die Dotierkonzentration, desto geringer kann die Bandverbiegung werden. Demzufolge entspricht die Lage des Fermi-niveaus an der Grenzfläche der im Volumen des Halbleiters. Da die Konzentration freier Elektronen in Nb-dotiertem SrTiO<sub>3</sub> in etwa der Dotierkonzentration entspricht [285], kann davon ausgegangen werden, dass Nb ein flacher Donator in SrTiO<sub>3</sub> ist. Demnach sollte für Niobkonzentrationen  $\approx 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> die Lage des Fermi-niveaus im Halbleiter wenig unterhalb oder sogar leicht oberhalb des Leitungsbandminimums liegen [132], was den XPS-Messungen der unbeschichteten SrTiO<sub>3</sub>:Nb-Substrate entspricht (siehe Abbildung 7.10). Demzufolge sollte für hohe Dotierkon-

zentrationen eine verschwindend kleine Barrierenhöhe vorzufinden sein, was auch aus Abbildung 7.18 hervorgeht.

Ein Nb-Gehalt von 0,05 wt % entspricht einer Dotierkonzentration von  $1,7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Laut Abbildung 7.18 ist eine Barrierenhöhe von etwa 0,5 eV nur für eine sehr hohe Konzentration von Grenzflächendefektzuständen möglich, für die jedoch nur eine geringe Variation der Barrierenhöhe mit der Dotierung zu erwarten ist. Eine Änderung von  $\phi_{B,n}$  ist nur möglich mit Verringerung von  $N_{GF}$ , jedoch würde dann die Barriere zwischen 0 und 0,5 eV variieren (siehe Pfeil A in Abbildung 7.18). Nach Abbildung 7.18 ist die experimentell beobachtete Änderung der Barrierenhöhe zwischen etwa 0,5 und 1,2 eV einerseits möglich durch Änderung der Dotierung bei einer geringen Grenzflächenzustandsdichte und andererseits durch Änderung der Grenzflächenzustandsdichte bei einer kleinen Dotierkonzentration  $N_D < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (Pfeile B und C in Abbildung 7.18).

Eine Variation der Dotierkonzentration von SrTiO<sub>3</sub> durch Heizen wäre durch Änderung der Stöchiometrie nahe der Oberfläche durch Bildung z.B. von Sauerstoffleerstellen prinzipiell möglich. In SrTiO<sub>3</sub>:Nb ist der Beitrag der Sauerstoffleerstellen zur Dotierkonzentration jedoch relativ gering, so dass eine Änderung der Dotierung durch eine Diffusion von Nb oder Sr hervorgerufen werden müsste [303]. Dies kann bei der geringen Heiztemperatur von 400 °C ausgeschlossen werden. Auch zeigt das in Abbildung 7.16 beschriebene Experiment, dass die Barrierenhöhe alleine durch Aufbringen von Pt ohne Heizen variiert werden kann. Also folgt eindeutig, dass nur eine Änderung der Grenzflächendefektkonzentration ursächlich für die Variation der Barrierenhöhe sein kann.

Diese Schlussfolgerung gilt für die in dieser Arbeit untersuchten Grenzflächen und schließt prinzipiell die von Dawber *et al.* erwähnte Abhängigkeit der Barrierenhöhe von der Dotierkonzentration nicht aus. Gopalan *et al.* berichteten von einer Verringerung der Barrierenhöhe von 1,3 eV für nominell undotiertes SrTiO<sub>3</sub> auf 1 bzw. 0,9 eV für Nb-Dotierkonzentrationen von  $1,7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  bzw.  $8,4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [265]. Die Autoren beschrieben nur eine kleine Verringerung der Barriere  $< 0,1 \text{ eV}$  gegenüber dem undotierten Kristall für die Dotierkonzentration von  $1,7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , welche auch für diese Arbeit benutzt wurde.

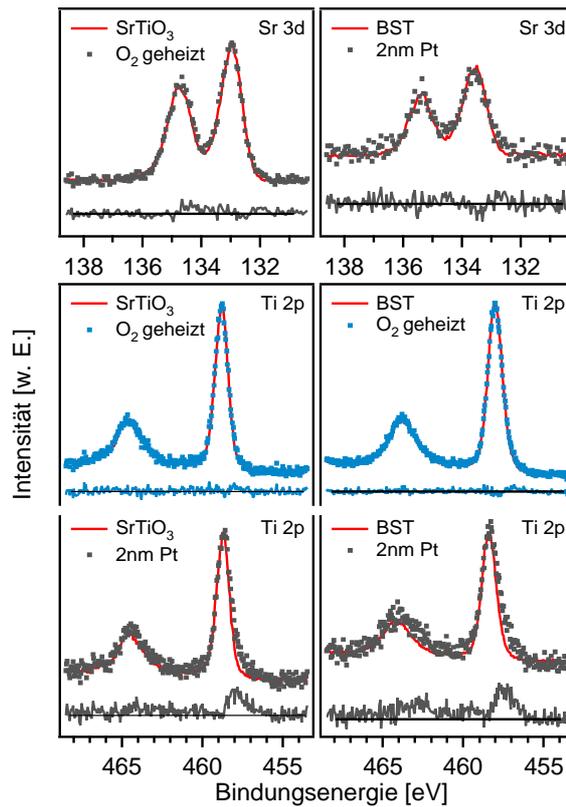
Der von Gopalan *et al.* bestimmte Einfluss der Dotierung ist demnach bedeutend geringer als nach Gleichung 2.23 und Abbildung 7.18 zu erwarten. Für die sehr

hohen Dotierkonzentrationen sollten eigentlich gar keine Barrieren mehr beobachtet werden können. Ebenso können die Absolutwerte und Abhängigkeiten der in dieser Arbeit bestimmten Barrierenhöhen nur verstanden werden, wenn eine effektive Dotierung in der Raumladungszone angenommen wird, die deutlich geringer ist als die nominelle Nb-Konzentration. Diese Tatsache steht möglicherweise in Zusammenhang mit der Beobachtung, dass trotz der hohen Leitfähigkeit der SrTiO<sub>3</sub>-Einkristalle von 1,3 S/cm mit mechanischen Kontakten (ohne aufgedampfte Elektroden) an den Nb-dotierten Kristallen keine Leitfähigkeit gemessen werden kann. Die Ergebnisse von Gopalan *et al.* sowie auch die eigenen Resultate sprechen also dafür, dass an der Oberfläche der SrTiO<sub>3</sub>-Einkristalle eine Schicht mit deutlich geringerer Leitfähigkeit als im Volumen vorliegt. Ein derartiges Verhalten wird auch von anderen beschrieben [304], ist jedoch bis jetzt nicht systematisch untersucht und verstanden.

#### 7.4.7. Ursache der Defektzustände

Ausgehend von der Diskussion in Abschnitt 7.4.6 wird auf eine Änderung der Grenzflächendefektkonzentration als Ursache für die Variation der Barrierenhöhe am (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>/Pt-Kontakt geschlossen. Im Prinzip könnte dies durch eine Änderung der intrinsischen Defektkonzentration begründet sein – durch eine atomare Reorganisation an der Grenzfläche wie bei z.B. an Si/SiC-Grenzflächen beobachtet [305]. Im Folgenden soll jedoch aufgezeigt werden, dass sich die extrinsische Defektkonzentration zwischen der reduzierten und oxidierten Grenzfläche ändert.

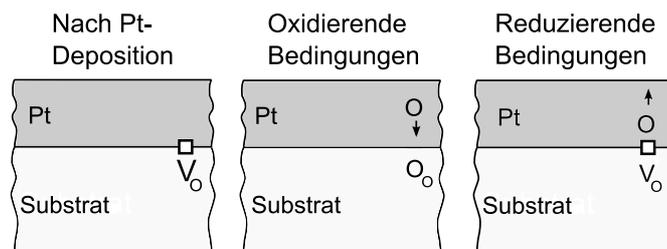
Die Defekte, die eine geringe Barrierenhöhe an der (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>/Pt-Grenzfläche hervorrufen, entstehen sowohl beim Aufbringen von Pt als auch bei Heizen in reduzierender Atmosphäre. Eine Defektbildung durch Abscheiden von Pt kann auftreten, auch wenn eine Grenzflächenreaktion zwischen Substrat und Pt thermodynamisch nicht möglich ist. Rao *et al.* haben die Adhäsionsenergie zwischen Pt und BaTiO<sub>3</sub> zu  $\approx 4$  eV berechnet [275]. Dies ist größer als die mittlere Energie der Pt-Atome in der Gasphase, sogar im Falle der Sputterdeposition. Die Kondensationsenthalpie wird frei, wenn Pt auf dem Substrat aufgebracht wird und kann, wie von Spicer *et al.* vorgeschlagen, zur Bildung von Defekten führen [295]. Eine solche Bildung von Defekten wurde für die chemisch inerte Van der Waals-Oberfläche des Schicht-halbleiters WSe<sub>2</sub> gefunden [296].



**Abbildung 7.19.:** Differenzspektren der Sr 3d und Ti 2p-Emission des unbeschichteten Substrats und nach Aufbringen von 2 nm Pt sowie der Ti 2p-Emission nach Heizen in O<sub>2</sub> auf SrTiO<sub>3</sub> (001) (links) und auf BST (rechts). Eine kleine Emission bei 457-458 eV ist zu erkennen, welche Ti<sup>3+</sup> zugeordnet werden kann. Die Sr 3d-Spektren zeigen keine Emission bei kleinerer Bindungsenergie, so dass eine lateral inhomogene Lage der Fermienergie als Ursache für die Ti 2p-Emission bei kleinerer Bindungsenergie ausgeschlossen werden kann.

Die Defektkonzentration nimmt nach Heizen in Sauerstoff stark ab, was zu einem Anstieg der Schottky-Barrierenhöhe auf  $\phi_{B,n} \geq 1,2$  eV für SrTiO<sub>3</sub> (001) bzw 1,0 eV für BST führt. Demzufolge ist es naheliegend, Sauerstoffleerstellen (V<sub>O</sub>) als Defekte an der Grenzfläche anzunehmen. Sauerstoffleerstellen bilden elektronische Zustände nahe des Leitungsbandminimums aus [306, 307] und könnten daher für die Abnahme der Barrierenhöhe verantwortlich sein. Da die Ladung der Sauerstoffleerstellen mit den benachbarten Ti-Atomen geteilt wird, könnte das Vorhandensein von V<sub>O</sub> durch eine teilweise Reduktion des Titans beobachtbar sein.

In Abbildung 7.19 sind Differenzspektren der Ti 2p sowie der Sr 3d-Emission gezeigt, welche während der Auslagerungsexperimente aufgenommen wurden. Während die



**Abbildung 7.20.:** Mit Aufbringen von Pt auf Substrate wie (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> werden an der Grenzfläche Sauerstoffleerstellen  $V_O$  erzeugt. Mit Heizen unter oxidierenden Bedingungen können die Sauerstoffleerstellen oxidiert werden. Heizen unter reduzierenden Bedingungen führt erneut zu einer Bildung von  $V_O$  an der Substrat/Pt-Grenzfläche.

Ti 2p-Emission der unbeschichteten Substrate eine symmetrische Linienform aufweist, ist nach Aufbringen von Pt eine kleine Verbreiterung zu kleineren Bindungsenergien zu erkennen. Nach Heizen in Sauerstoff ist wieder eine symmetrische Linienform zu beobachten. Die bei 457-458 eV liegende zusätzliche Emission nach Pt-Abscheidung kann reduziertem  $Ti^{3+}$  zugeordnet werden [291]. Die Sr 3d-Emission ändert sich mit Aufbringen von Pt nicht und zeigt keine Emission bei kleinerer Bindungsenergie, so dass eine lateral inhomogene Lage der Fermienergie als Ursache für die Änderung der Ti 2p-Emission auszuschließen ist. Demnach kann die Reduktion und Oxidation der SrTiO<sub>3</sub>/Pt-Grenzfläche als Ursache für die Variation der Barrierenhöhe angesehen werden.

In Abbildung 7.20 sind die sich an der Substrat/Pt- Grenzfläche abspielenden Prozesse schematisch dargestellt. Eine reversible Oxidation und Reduktion des Substrats durch eine geschlossenen Pt-Schicht wurde auch vor kurzem mittels Hochdruck-XPS-Messungen an SnO<sub>2</sub>/Pt Grenzflächen beobachtet [308]. Für diese Grenzfläche wurde sogar eine vollständige Änderung des Oxidationszustands des Zinns von Sn<sup>0</sup> zu Sn<sup>2+</sup> festgestellt.

## 7.5. Grenzfläche zwischen BST und RuO<sub>2</sub>

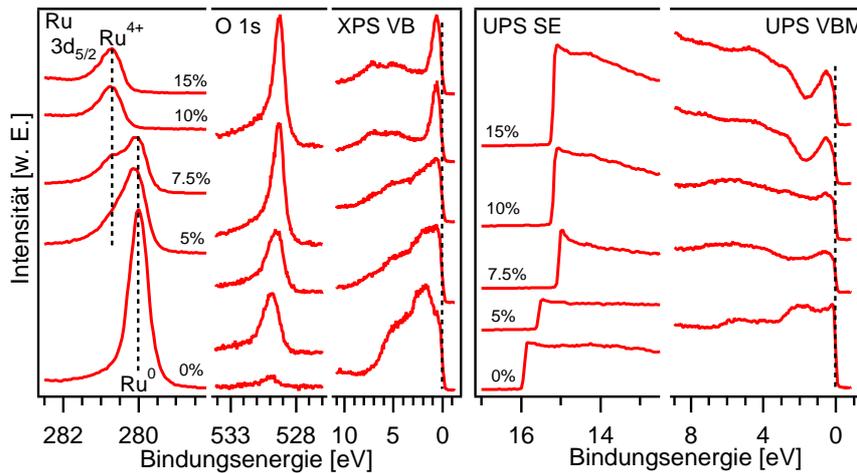
RuO<sub>2</sub> ist ein interessantes Elektrodenmaterial für ferroelektrische Dünnschichten. Es zeigt metallische Leitfähigkeit, was auf einem halb gefüllten 4d-Band beruht [309]. Wird RuO<sub>2</sub> als Elektrode in ferroelektrischen Bauteilen, wie in nichtflüchtigen ferroelektrischen Arbeitsspeichern (FRAM) [310], eingesetzt, so verbessert sich

deren Ermüdungsverhalten gegenüber Bauteilen mit metallischen Elektroden wie Platin [17, 311, 312]. Die Ursache für die geringere Ermüdung bei Verwendung eines oxidischen Elektrodenmaterials wird in der Regel der reduzierten Bildung von Sauerstoffleerstellen zugeschrieben.

Während Untersuchungen der elektronischen Struktur von RuO<sub>2</sub> mittels Photoelektronenspektroskopie schon seit über 30 Jahren bekannt sind [313], wurde die Austrittsarbeit von RuO<sub>2</sub> kaum untersucht. Lediglich Hartmann *et al.* haben die Austrittsarbeit von *ex-situ* an Luft oxidierten Ru-Dünnschichten untersucht, welche jedurch durch die Adsorbatschicht beeinflusst wird. Das Wissen um die Austrittsarbeit erscheint notwendig zur Abschätzung der sich einstellenden Schottky-Barrierrhöhe bei der Kontaktbildung zwischen BST und RuO<sub>2</sub>. Demzufolge werden zunächst die Oberflächeneigenschaften von reaktiv gesputterten RuO<sub>x</sub>-Schichten präsentiert, welche auch eine Abscheidung von stöchiometrischem RuO<sub>2</sub> garantieren. Anschließend wird auf die Kontaktbildung an der Grenzfläche zwischen BST und RuO<sub>2</sub> eingegangen. Die RuO<sub>2</sub>-Schichten wurden alle auf ungeheizten Substraten abgeschieden.

### 7.5.1. Oberflächeneigenschaften der RuO<sub>x</sub>-Dünnschichten

In Abbildung 7.21 (links) sind Ru 3d und O 1s-Rumpfniveaus sowie mittels XPS aufgenommene Valenzbänder als auch in Abbildung 7.21 (rechts) mittels UPS gemessene Valenzbänder und Sekundärelektronenkanten der mit steigendem Anteil von Sauerstoff im Prozessgas abgeschiedenen RuO<sub>x</sub>-Schichten dargestellt. Die mit reinem Argon abgeschiedene Ru-Schicht weist eine geringe O 1s-Emission auf. Bei dem in der Depositionskammer vorherrschenden Basisdruck von 10<sup>-5</sup> Pa ist für Übergangsmetalle wie Ru die Adsorption von Sauerstoff aus dem Restgas zu erwarten. Mit 5 und 7,5 % O<sub>2</sub> im Prozessgas abgeschiedene Schichten zeigen sowohl eine Ru<sup>0</sup> als auch eine Ru<sup>4+</sup>-Emission. Des Weiteren weisen die mit weniger als 10 % O<sub>2</sub> präparierten Schichten nicht die für RuO<sub>2</sub> charakteristische Form des Valenzbandes auf [313], welche für  $x_{O_2} \geq 10\%$  klar zu erkennen ist. Die Ru 4d-abgeleiteten Zustände weisen ein Maximum 0,7 eV unterhalb der Fermienergie auf [309], was die charakteristische Form des Valenzbandes unterhalb der Fermienergie für die weitgehend stöchiometrischen, mit 10 bzw. 15 % O<sub>2</sub> abgeschiedenen Schichten erklärt.

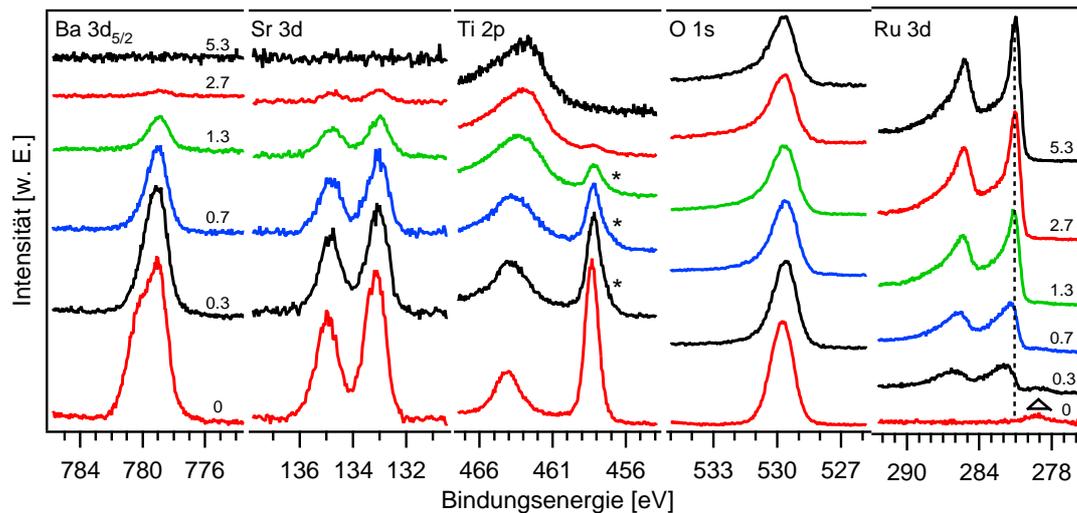


**Abbildung 7.21.:** Ru 3d, O 1s-Rumpfemissionen und XP-Valenzbandspektren (links) sowie UP-Valenzbandspektren und Sekundärelektronenkanten (rechts) der RuO<sub>x</sub>-Schichten mit zunehmendem Anteil von Sauerstoff im Prozessgas.

Die Austrittsarbeit der mit reinem Ar abgeschiedenen Schicht liegt mit  $\Phi = 5,3 \text{ eV}$  deutlich über dem für polykristallines Ru gefundenen Wert von  $4,71 \text{ eV}$ , was auf die unterschiedlichen Präparationsbedingungen der Ru-Oberflächen zurückzuführen ist. Nieuwenhuys *et al.* hatten Ru-Dünnschichten mittels Verdampfen bei  $p = 10^{-8} \text{ Pa}$  präpariert [314], während hier die Oberfläche durch adsorbierten Sauerstoff verändert ist. Für die stöchiometrischen RuO<sub>2</sub>-Schichten wird eine Austrittsarbeit von  $6,1 \pm 0,05 \text{ eV}$  gefunden. Wie vorher erwähnt ist die Austrittsarbeit von RuO<sub>2</sub> mittels Photoelektronenspektroskopie kaum untersucht. Lediglich Hartmann *et al.* berichteten über eine Austrittsarbeit von  $5,0 \text{ eV}$  für RuO<sub>2</sub> [315]. Dies steht in Kontrast zu den eigenen Messungen, was durch mit Kohlenstoffverunreinigungen kontaminierte Oberflächen der von Hartmann *et al.* untersuchten Proben erklärt werden kann.

### 7.5.2. Kontaktbildung zwischen BST und RuO<sub>2</sub>

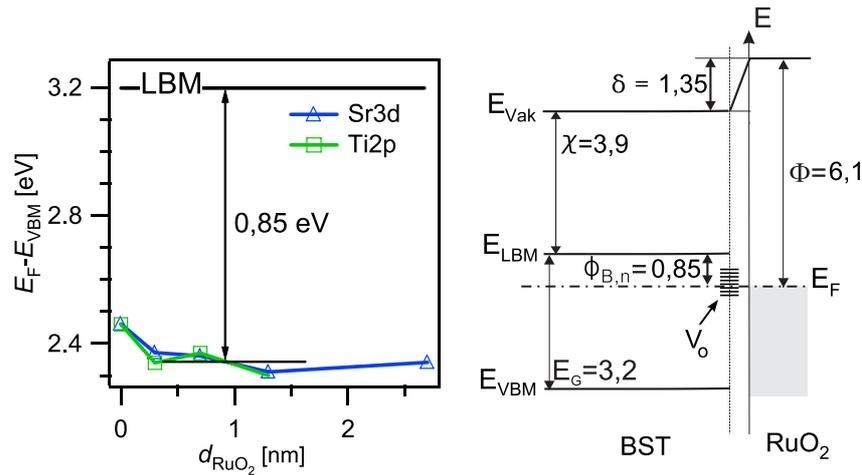
In Abbildung 7.22 sind die BST-Substratmissionen und die Ru-Emission mit zunehmender RuO<sub>2</sub>-Schichtdicke dargestellt. Die Abnahme der Ba 3d<sub>5/2</sub>, Sr 3d, Ti 2p-Emissionen sowie die Zunahme der Ru 3d-Emission mit ansteigender RuO<sub>2</sub> Schichtdicke sind zu erkennen. Die Linienform der O 1s-Emission wechselt langsam von einer symmetrischen, wie für Isolatoren vorgefunden, zu einer Emission mit einer Asymmetrie zu höheren Bindungsenergien, was durch den metallischen Charakter



**Abbildung 7.22.:** BST-Substratmissionen sowie Ru 3d-Emission mit zunehmender RuO<sub>2</sub>-Schichtdicke in nm. Die Sterne sollen die Asymmetrie der Ti 3p-Emission andeuten. Bei der kleinen mit einem Dreieck gekennzeichneten Emission bei 281 eV im Ru 3d-Spektrum handelt es sich um die Sr 3p<sub>1/2</sub>-Linie.

von RuO<sub>2</sub> zu erklären ist [316]. Die Asymmetrie ist ebenfalls bei der Ru-Emissionen zu beobachten. Während die Linienform der Sr 3d-Emission gleich bleibt, ändert sich die Ti 2p-Emission stark, was der überlagerten Ru-3p<sub>1/2</sub>-Emission zuzuschreiben ist. Diese ist auch nach Abscheidung einer dicken RuO<sub>2</sub>-Schicht sichtbar, kompromittiert aber die Bestimmung der Bindungsenergie der Ti 2p-Emission mit steigender RuO<sub>2</sub>-Schichtdicke zur Auswertung der Barrierenhöhe nicht. Die mit einem Stern angegedeutete Asymmetrie der Ti 2p-Emission zu niedrigeren Bindungsenergien kann Ti<sup>3+</sup> zugeordnet werden. Wie in Abschnitt 7.4.7 ausgeführt, wird die Ti<sup>3+</sup>-Emission dem Vorhandensein von Sauerstoffleerstellen zugeschrieben. Deren Auftreten an dieser Stelle ist unerwartet und nicht verstanden. Aufgrund des parallelen Verlaufs der Bindungsenergien der Sr 3d und Ti 2p-Linien kann jedoch auf das Fehlen einer deutlichen Grenzflächenreaktion geschlossen werden.

In Abbildung 7.23 (links) ist der Verlauf des Abstands der Fermienergie zum Valenzbandmaximum mit zunehmender RuO<sub>2</sub> Schichtdicke für die Sr 3d und die Ti 2p-Emissionen dargestellt. Auf die Ba 3d und die O 1s-Emissionen muss verzichtet werden, da sich die Form der Ba 3d-Emission wie bei den vorher beschriebenen Grenzflächen deutlich verändert und das O 1s-Signal des BST mit dem von RuO<sub>2</sub> überlagert wird. Ausgehend von  $E_F - E_{VBM} = 2,45$  eV schiebt  $E_F - E_{VBM}$  zu 2,35 eV, was einer Schottky-Barrierenhöhe von  $0,85 \pm 0,1$  eV entspricht. Dieser Wert stimmt



**Abbildung 7.23.:** (links) Aus dem Verlauf der Sr 3d und Ti 2p-Substratmissionen bestimmter Abstand des Fermi-niveaus vom Valenzbandmaximum  $E_F - E_{VBM}$  mit zunehmender Schichtdicke von RuO<sub>2</sub>. (rechts) Schematisches Banddiagramm des BST/RuO<sub>2</sub>-Kontakts.

gut mit dem aus Messungen der elektrischen Transporteigenschaften bestimmten Wert von 0,94 eV für die Abscheidung von BST auf RuO<sub>2</sub> überein [279]. Das resultierende Banddiagramm ist in Abbildung 7.23 (rechts) gezeigt. Hierbei fällt der große Grenzflächendipol  $\delta$  von  $1,35 \pm 0,1$  eV auf.

### 7.5.3. Diskussion der Barrierenhöhe

Unter Annahme des einfachen Schottkymodells, wie von Scott *et al.* für BST/Metall-Grenzflächen vorgeschlagen [317], sollte sich unter Verwendung der in 7.23 (rechts) gezeigten Größen eine Schottky-Barrierenhöhe für Elektronen von 2,2 eV ergeben. Nach dem Schottky-Modell werden jedoch keine Grenzflächenzustände durch MIGS und/oder Defektzustände berücksichtigt. Wie in Abschnitt 7.4.6 beschrieben, haben Robertson *et al.* Barrierenhöhen für verschiedene Metalle mit SrTiO<sub>3</sub> berechnet [97]. Unter Verwendung des von Robertson gegebenen Ladungsneutralitätsniveaus und des Grenzflächenindex  $S$ , sowie der für RuO<sub>2</sub> bestimmten Austrittsarbeit von 6,1 eV errechnet sich eine Barrierenhöhe von 1,12 eV. Demzufolge liefern sowohl das Schottky-Modell als auch das von Robertson verwendete Modell zu große Barrierenhöhen.

Obwohl die Austrittsarbeit von RuO<sub>2</sub> um 0,5 eV größer ist verglichen mit der von Pt mit 5,6 eV, ist die Barrierenhöhe am BST/RuO<sub>2</sub>-Kontakt kleiner als am oxidierten

BST/Pt-Kontakt ( $\phi_{B,n} = 1 \text{ eV}$ ). Die kleine Barrierenhöhe stimmt mit der Beobachtung überein, dass BST-Kondensatoren mit RuO<sub>2</sub>-Kontakten höhere Leckströme aufweisen als solche mit Pt-Kontakten im oxidierten Zustand [17, 318]. Die geringe Barrierenhöhe am BST/RuO<sub>2</sub>-Kontakt kann mit der Beobachtung der Ti<sup>3+</sup>-Emission und der damit einhergehenden Bildung von Sauerstoffleerstellen nach der Deposition von RuO<sub>2</sub> erklärt werden. Die Bildung von Sauerstoffleerstellen an der Oberfläche des BST-Substrates während der RuO<sub>2</sub>-Abscheidung unter den verwendeten, oxidierenden Bedingungen wird zunächst nicht erwartet. Zu Beginn der Abscheidung des RuO<sub>2</sub> könnte jedoch auf der Oberfläche kondensierendes Ru durch seine hohe Kondensationsenthalpie für die Bildung von Sauerstoffleerstellen im BST verantwortlich sein. Anders als für die BST/Pt-Grenzfläche wird jedoch mit Ändern der Depositionsreihenfolge bei Aufbringen von BST auf RuO<sub>2</sub>, was zu einem Ausbleiben der Sauerstoffleerstellenbildung führen sollte, kein Anstieg der Barrierenhöhe beobachtet [279].

RuO<sub>2</sub> ist trotz der größeren beobachteten Leckströme, verglichen mit Pt, als Elektrodenmaterial interessant, da Bauteile basierend auf ferroelektrischen Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>-Dünnschichten mit RuO<sub>2</sub>-Elektroden deutlich geringere Ermüdung bzw. Gleichstrom-Degradation<sup>1</sup> aufweisen verglichen mit Bauteilen mit metallischen Elektroden [17, 311, 312]. Ermüdungseffekte an BST-Kondensatoren wurden bisher jedoch nicht untersucht.

Eine mögliche Ursache für das bessere Verhalten bezüglich der Ermüdung ferroelektrischer Bauteile mit RuO<sub>2</sub>-Elektroden könnte die Tatsache sein, dass für die RuO<sub>2</sub>/BST-Grenzfläche nur ein Zustand mit einer Barrierenhöhe um 0,9 eV existiert, sowohl für die Deposition von RuO<sub>2</sub> auf BST als auch für BST auf RuO<sub>2</sub> [279]. Im Gegensatz dazu existieren für den BST/Pt-Kontakt, wie auch für andere BST/Metall-Grenzflächen, zwei Zustände, eine oxidierte Grenzfläche mit großer Barrierenhöhe und eine reduzierte Grenzfläche mit geringer Barrierenhöhe. Für Pt/Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>/Pt-Kondensatoren wurde einerseits nach einem Heizschritt in Sauerstoff nach Aufbringen der Elektroden eine deutliche Erhöhung der remanenten Polarisation gefunden [319], was mit einer Erhöhung der Schottky-Barrierenhöhe einhergeht. Angadi *et al.* haben andererseits eine Zunahme der dielektrischen Verluste bei Einsetzen der Ermüdung der untersuchten Pt/Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>/Pt-Kondensatoren

---

<sup>1</sup>Abfall der remanenten Polarisation mit wiederholtem Schalten des elektrischen Feldes bzw. unter statischem angelegtem elektrischen Feld.

gefunden. Höhere dielektrische Verluste können mit einer Verringerung der Schottky-Barrierenhöhe in Einklang gebracht werden [14]. Beide Untersuchungen deuten auf eine Reduzierung der Barrierenhöhe mit Anlegen eines elektrischen Feldes hin und könnte zum Beispiel mit feldgetriebener Migration von Sauerstoffleerstellen zu den Elektroden [303] erklärt werden. Diese sollte für metallische Elektroden wie Pt zu einer Verringerung der Barrierenhöhe führen. Im Gegensatz dazu zeigen RuO<sub>2</sub> Elektroden diesen Effekt nicht und könnten daher zur stabilen remanenten Polarisierung von ferroelektrischen Kondensatoren beitragen.

## 7.6. Zusammenfassung der Grenzflächenuntersuchungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere Grenzflächen zwischen (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> und unterschiedlichen Elektrodenmaterialien charakterisiert. Hierbei fand für die (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>/Pt-Grenzfläche erstmalig eine Untersuchung des Einflusses der Prozess- und Nachbehandlungsbedingungen auf die Schottky-Barrierenhöhe sowie Grenzflächenchemie mittels Photoelektronenspektroskopie statt. Die mikroskopische Ursache für die Variation der Barrierenhöhe konnte mit Hilfe eines Modells beschrieben werden, welches die Abhängigkeit der Barrierenhöhe von Dotier- und Grenzflächendefektkonzentrationen vereinigt. Die Änderung der Grenzflächendefektkonzentration ist ursächlich für die Variation der Schottky-Barrierenhöhe, was durch die Untersuchung der chemischen Grenzflächeneigenschaften bestätigt werden konnte.

### Grenzflächen mit Cu und Au

Für die Grenzflächen zwischen (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> und Cu bzw. Au wurden nach schrittweisem Aufbringen des Metalls verschwindend geringe Barrierenhöhen von  $\phi_{B,n} < 0,2$  eV vorgefunden. Dies steht im Gegensatz zu den aus Messung der elektronischen Transporteigenschaften bestimmten Werten für die Barrierenhöhen zwischen (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> und Cu von 0,9 - 1,0 eV bzw. Au mit 1,2 - 1,4 eV. Als Ursache für die geringen Barrierenhöhen an den untersuchten Grenzflächen wird die teilweise Reduktion der (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>-Oberfläche durch Aufbringen von Cu bzw. Au vermutet. Im Falle der Deposition von Cu auf (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> konnte dies anhand einer hochenergetischen O 1s-Emission von geschlossenen Cu-Schichten, bei vollständiger Abschwächung der weiteren Substratmissionen, gezeigt werden. Für die Abscheidung von Au konnte

eine im Verhältnis zu Cu stärkere Reduktion der (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>-Substrate anhand des Auftretens einer Ti<sup>3+</sup>-Emission und einer größeren verbleibenden O 1s-Emission für geschlossene Au-Schichten beobachtet werden.

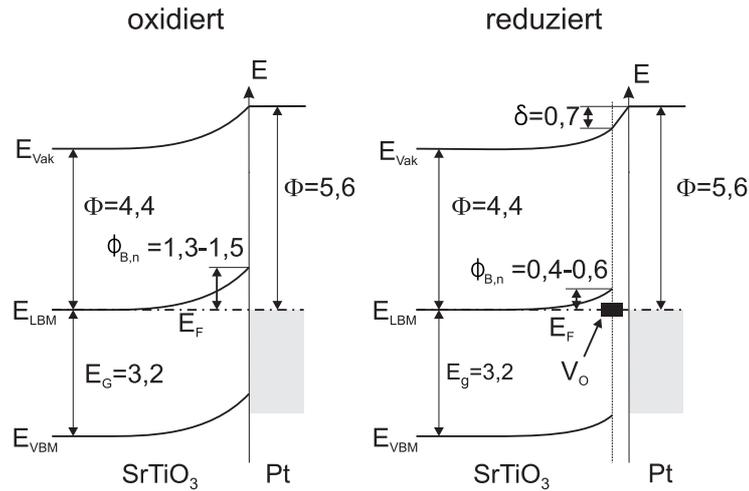
Wie für die (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>/Pt-Grenzflächen gefunden, ist die Barrierenhöhe am BST/Metall-Kontakt stark von den Präparations- und Nachbehandlungsbedingungen abhängig, womit die verschiedenen Barrierenhöhen teilweise erklärt werden konnten. Die Ursache für die Abweichung der mittels Photoelektronenspektroskopie und in der Literatur beschriebenen, aus Messung der elektronischen Transporteigenschaften bestimmten, Barrierenhöhen an ähnlich präparierten Kontakten (*in-situ* Deposition der Metalle auf sauberen (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>-Oberflächen) bleibt jedoch offen.

### Grenzflächen mit Pt

Die Untersuchung der Abhängigkeit der Kontakteigenschaften von den Prozess- und Nachbehandlungsbedingungen zeigte, dass für die (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>/Pt-Grenzfläche zwei verschiedene Zustände existieren: Zum einen eine *oxidierte* Grenzfläche mit einer großen Schottky-Barrierenhöhe und zum anderen eine *reduzierte* Grenzfläche mit einer geringen Barrierenhöhe. Dies konnte später auch für die SnO<sub>2</sub>/Pt-Grenzfläche gezeigt werden [308]. Nach Aufbringen von Pt wie auch Heizen in Vakuum wurde eine geringe Barrierenhöhe von  $0,5 \pm 0,1$  eV beobachtet. Nach Heizen in Sauerstoff oder nach Abscheiden von BST auf Pt wurden große Barrierenhöhen  $\phi_{B,n} \geq 1,2$  eV (SrTiO<sub>3</sub> (001)) bzw.  $1,0 \pm 0,1$  eV (BST) gefunden. Dies ist für die SrTiO<sub>3</sub> (001)/Pt-Grenzfläche schematisch in Abbildung 7.24 dargestellt.

Nach Aufbringen von Pt auf (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> werden bedingt durch die hohe Kondensationenthalpie von Pt Grenzflächendefekte erzeugt, welche das Fermi-niveau nahe des Leitungsbandes pinnen und zu einer geringen Barrierenhöhe führen. Bei den Grenzflächendefekten handelt es sich um Sauerstoffleerstellen, deren Vorhandensein anhand des Auftretens einer Ti<sup>3+</sup>-Emission in den Ti 2p-Spektren identifiziert werden konnte. Nach Heizen in Sauerstoff werden die Defekte oxidiert und es stellt sich eine große Barrierenhöhe  $\phi_{B,n} \geq 1,2$  eV ein.

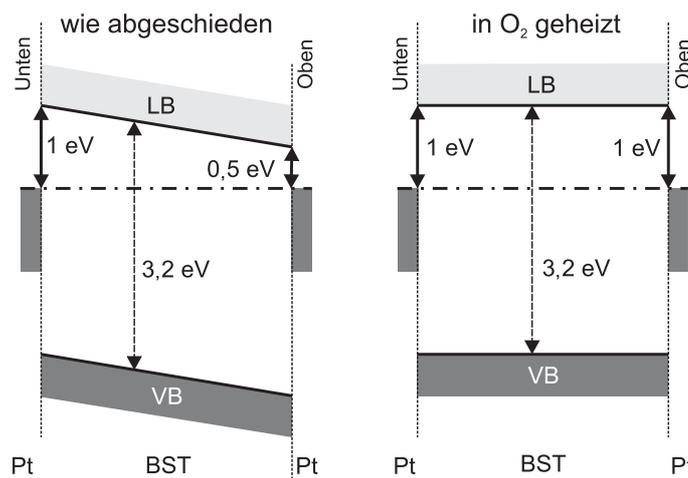
Diese Erklärung für die Variation der Barrierenhöhe konnte mit der Anwendung des Modells von Cowley und Sze untermauert werden, welches die Abhängigkeit der Barrierenhöhe von der Dotier- und Defektkonzentration beschreibt. Die Variation der



**Abbildung 7.24.:** Schematische Banddiagramme der oxidierten und reduzierten SrTiO<sub>3</sub>/Pt-Grenzflächen. Während für den oxidierten Kontakt eine große Schottky-Barrierehöhe  $\phi_{B,n}$  vorliegt, pinnen am reduzierten Kontakt Sauerstoffleerstellen  $V_O$  das Fermi-niveau nahe des Leitungsbandes, so dass sich nur eine relativ geringe Barrierehöhe ergibt.

Barrierehöhe am SrTiO<sub>3</sub>/Pt-Kontakt wird anhand des Modells durch eine Änderung der Defektkonzentration korrekt wiedergegeben. Hierbei wurde jedoch von einer mehrere Größenordnungen geringeren Dotierkonzentration an der Oberfläche der mit Nb-dotierten SrTiO<sub>3</sub>-Einkristalle, verglichen zum Volumen, ausgegangen. Diese Annahme deckt sich mit der Beobachtung, dass sich die Leitfähigkeit der SrTiO<sub>3</sub>-Einkristalle mit einer Dotierkonzentration von  $1,7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  ohne Aufbringen von Metallelektroden nicht messen ließ. Die schlecht leitfähige, oberflächennahe Schicht bedarf weiteren Untersuchungen, insbesondere mit Hinblick auf die teilweise nicht verstandenen elektronischen Transporteigenschaften von (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>.

In Abbildung 7.25 sind schematische Banddiagramme eines Pt/BST/Pt-Dünnschichtkondensators nach Aufbringen der oberen Elektrode als auch nach Heizen des Kontakts in Sauerstoff gezeigt. Nach Aufbringen der oberen Metallisierung ergibt sich ein stark unsymmetrisches Banddiagramm mit einer Barrierehöhe von  $1,0 \pm 0,1$  eV am unteren und  $0,5 \pm 0,1$  eV am oberen BST/Pt-Kontakt. Dies könnte die in Abschnitt 5.5 beschriebenen asymmetrischen dielektrischen Eigenschaften und Leckströme sowie die größeren dielektrische Verluste der nicht oxidativ nachbehandelten Varaktoren erklären. Nach Heizen in Sauerstoff steigt auch die Barrierehöhe am oberen Kontakt auf  $1,0 \pm 0,1$  eV an und führt somit zu einer symmetrischen Po-



**Abbildung 7.25.:** Schematisches Banddiagramm eines PT/BST/Pt-Dünnschichtkondensators nach Aufbringen der oberen Elektrode und nach Heizen des Kontakts in Sauerstoff. Der Einfachheit halber wird von einer undotierten BST-Schicht mit flachen Bändern ausgegangen.

tentialverteilung, was für die Abnahme der Asymmetrie des Leckstromes und des Verlustfaktors der Pt/BST/Pt-Varaktoren nach Heizen in  $O_2$  ursächlich ist.

### Grenzfläche mit $RuO_2$

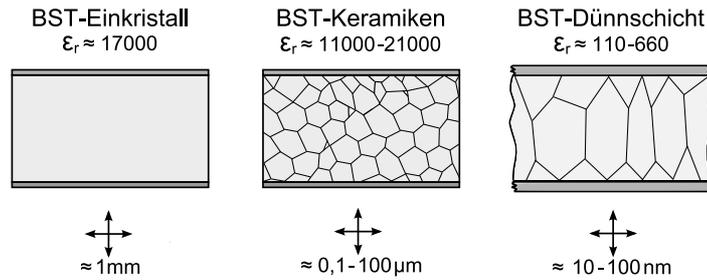
An der Grenzfläche zwischen BST und  $RuO_2$  wurde trotz der deutlich höheren Austrittsarbeit des  $RuO_2$  von 6,1 eV verglichen mit Pt ( $\Phi = 5,6$  eV) nur eine geringe Schottky-Barrierenhöhe von  $0,85 \pm 0,1$  eV gefunden. Anders als für den BST/Pt- sowie weitere BST/Metall-Kontakte scheint jedoch für die Grenzfläche zwischen BST und  $RuO_2$  nur ein Zustand mit einer Barrierenhöhe zu existieren. Dies könnte für die geringere Abnahme der remanenten Polarisation von ferroelektrischen Dünnschichten bei anliegendem elektrischen Feld mit  $RuO_2$ -Elektroden verglichen zu metallischen Elektroden verantwortlich sein.



## 8. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Elektrokeramische Materialien sind für viele technologische Anwendungen wie z.B. Sensoren, Aktuatoren, Varistoren, Kondensatoren, nichtflüchtige elektronische Speicher oder elektro-optische Bauteile aufgrund ihrer (di)elektrischen, magnetischen, piezoelektrischen und elektro-optischen Eigenschaften von Interesse [320]. Steuerbare Varaktoren basierend auf paraelektrischen Dünnschichten könnten in Zukunft in modernen Kommunikationssystemen die notwendige Anpassung an unterschiedliche Umgebungen gewährleisten. In Varaktoren in Metall/Isolator/Metall-Topographie findet BST als Dielektrikum Verwendung. Die mit solchen Bauteilen erreichten Eigenschaften zeigen eine komplexe Abhängigkeit von der Materialsynthese und dem verwendeten Elektrodenmaterial. Um eine weitergehende Entwicklung dieser Technologie zu ermöglichen, müssen daher sowohl die Materialeigenschaften der BST-Dünnschichten als auch die Grenzflächeneigenschaften zwischen BST und Elektrodenmaterial besser verstanden werden. Zudem ist insbesondere für die Verwendung im anwendungsrelevanten GHz-Bereich eine Weiterentwicklung der Bauteilstruktur vonnöten. Dieser weitgefächerte Ansatz kann nur in einem interdisziplinären Verbund durchgeführt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten innerhalb des Graduiertenkollegs *Steuerbare integrierbare Komponenten der Mikrowellentechnik und Optik* steuerbare Dünnschichtvaraktoren realisiert werden. Hierfür erfolgte die Deposition der BST-Dünnschichten mittels RF-Magnetron-Kathodenzerstäubung. Dieser industriennahe Vakuumbeschichtungsprozess erlaubt zum einen eine weite Variation der BST-Schichteigenschaften mit Ändern der Depositionsparameter. Zum anderen konnten so die Kontakteigenschaften zwischen BST und Elektrodenmaterialien (mit Integration der Depositionskammer in das Ultra-Hoch-Vakuum-Analysesystem) ohne Kontamination der Probenoberfläche mit Adsorbaten mittels Photoelektronenspektroskopie untersucht werden. Die Realisierung der Bauteile erfolgte in enger Zusammenarbeit mit dem Fachgebiet Mikrowellentechnik des Fachbereichs Elektrotechnik und



**Abbildung 8.1.:** Höchstwert der relativen Permittivität für einen  $\text{Ba}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{TiO}_3$ -Einkristall [321], keramische  $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$ -Proben unterschiedlicher Korngröße [69] und  $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$ -Dünnschichten verschiedener Schichtdicke [179].

Informationstechnik an der TU Darmstadt. Weitere dielektrische Charakterisierungen wurden am Institut für Festkörperchemie in Bordeaux (ICMCB, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux) im Rahmen des europäischen Netzwerks *Functionalised Advanced Materials and Engineering of Hybrids and Ceramics (FAME NoE)* durchgeführt.

### BST-Materialeigenschaften

Die Eigenschaften elektrokeramischer Materialien sind im Allgemeinen stark von der Art der untersuchten Probe abhängig. So wird z.B. für BST annähernd gleicher Zusammensetzung nahe  $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$  eine große Variation des Höchstwerts der relativen Permittivität beobachtet (siehe Abbildung 8.1). Die Abnahme der relativen Permittivität der BST-Dünnschichten im Vergleich zu BST-Einkristallen bzw. Keramiken wird hauptsächlich mit Hilfe des „dead layer“-Effekts (siehe Abschnitt 6.2) erklärt [228], welcher eine Oberflächenschicht mit geringer relativer Permittivität beschreibt. Dieser macht sich mit Verkleinern der Probedimensionen deutlich bemerkbar. Die Materialeigenschaften von Dünnschichten werden jedoch auch durch Eigenspannungen entscheidend beeinflusst [188, 193].

Obwohl  $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ -Dünnschichten vielfach bezüglich des Einsatzes in steuerbaren Bauteilen wie auch in ferroelektrischen Speichern untersucht wurden, bleiben eine Vielzahl von Fragen hinsichtlich der BST-Schichteigenschaften offen. So wird in der Literatur an gesputterten wie auch an via MOCVD deponierten  $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ -Schichten eine Verringerung der bei Raumtemperatur bestimmten relativen Permittivität beobachtet, welche mit einem Anstieg des Titangehalts in den Schichten

in Zusammenhang steht [13, 146, 148–150]. Im Fall der Sputterdeposition wurden Abfall der relativen Permittivität und Anstieg des Titangehalts mit einem abnehmenden Produkt von Prozessdruck und Depositionsabstand  $p \cdot d_{\text{ST}}$  beobachtet [149]. Während der Titanüberschuss zumeist Re-sputtering zugeschrieben wird [148], ist der Hintergrund der Abnahme der relativen Permittivität mit Variation der Präparationsbedingungen während der Sputterdeposition unverstanden.

In dieser Arbeit wurde der Einfluss der Präparationsbedingungen auf die Materialeigenschaften von BST-Dünnschichten, sowie die damit verbundenen Bauteileigenschaften untersucht. Der Einfluss der Abscheidebedingungen auf Morphologie wie auch Struktur der BST-Schichten wurde mittels hochauflösender Rasterelektronenmikroskopie, Rasterkraftmikroskopie wie auch Röntgenbeugung charakterisiert. Bei der Analyse der Zusammensetzung fanden Röntgen-Photoelektronenspektroskopie und Rutherforddrückstreuung Verwendung. Für die (di)elektrische Untersuchung wurden mittels Photolithographie und Lift-Off strukturierte, obere Pt-Elektroden via Magnetronspütern aufgebracht. An den so präparierten Varaktoren fand die dielektrische Charakterisierung bei 1 MHz sowie im unteren GHz-Bereich, wie auch die Untersuchung der Leckströme vor und nach Heizen der Kontakte in Sauerstoff, statt. Weiterhin wurde der Temperaturabhängigkeit der relativen Permittivität der BST-Schichten Beachtung geschenkt.

Bei der Abscheidung der BST-Schichten mittels RF-Magnetronspütern zeigte sich eine starke Abhängigkeit von den Depositionsparametern. Wie bereits aus der Literatur bekannt, wurde ein deutlicher Anstieg des Titangehalts in den BST-Schichten mit Verringern des Produkt aus Prozessdruck und Sputterabstand beobachtet. Aus der Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung konnte auf die mit steigender Depositionsrate (kleiner werdendem  $p \cdot d_{\text{ST}}$ ) zunehmende Re-evaporation von auf der BST-Oberfläche adsorbiertem Ba und Sr als Mechanismus für den Titanüberschuss geschlossen werden (siehe Abbildung 5.7). Die Re-evaporation ist vor allem auf einen Mangel an adsorbiertem Sauerstoff zur Oxidbildung verknüpft und geht daher mit der vermehrten Bildung von Sauerstoffleerstellen einher. Dies deckt sich mit den mittels XPS ermittelten elektronischen Oberflächeneigenschaften der BST-Schichten (vergleiche Abbildung 5.23), die eine erhöhte Dotierung der titanreichen Schichten ergab.

Der Zusammenhang zwischen den dielektrischen Eigenschaften der BST-Schichten und den Präparationsbedingungen ist komplex (siehe Abbildung 5.25). Für kleine

Depositionsabstände wurde eine mit dem Anstieg des Titanüberschuss einhergehende Abnahme der relativen Permittivität als auch der Steuerbarkeit und des Verlustfaktors gefunden. Temperaturabhängige Untersuchungen zeigten eine Verschiebung des Maximums der relativen Permittivität zu kleineren Temperaturen mit Verringern von  $d_{ST}$ . Bei den verwendeten Depositionsbedingungen wird mit Abnahme des Depositionsabstands ein Anstieg der Zugspannungen in den BST-Schichten erwartet, welche bei Messen der dielektrischen Eigenschaften normal zur Probenoberfläche zu einem Absinken der Curietemperatur führen [188, 193]. Demzufolge wurde in dieser Arbeit vorgeschlagen, dass mit geringer werdendem Depositionsabstand in erster Linie ansteigende Zugspannungen für die Abnahme von relativer Permittivität, Steuerbarkeit und Verlustfaktor ursächlich sind und der Titanüberschuss lediglich mit der Änderung des Spannungszustands einhergeht. Das Absinken der relativen Permittivität zu großen Depositionsabständen hin wurde mit der Abnahme der Korngröße (siehe Tabelle 5.3) sowie einer aufgrund von Mikroporosität verminderten Schichtdichte [180, 191] in Zusammenhang gebracht. Zur Bestätigung des Erklärungsansatzes sind weitere Untersuchungen notwendig. So könnte der Spannungszustand der BST-Schichten z. B. aus der Krümmung von mit BST beschichteten Wafern wie auch die Mikroporosität des BST mittels Kleinwinkelstreuung ermittelt werden.

Während optimierte Pt/BST/Pt-Varaktoren bei kleinen Frequenzen (1 MHz) im Vergleich zur Literatur sehr gute Materialqualitätsfaktoren zeigten, wurden im anwendungsrelevanten Mikrowellenbereich etwa eine Größenordnung geringere Materialqualitätsfaktoren gefunden. Dies ist auf Verluste in den metallischen Elektroden zurückzuführen (siehe Abschnitt 5.5.3). Für die Verwendung in Mikrowellenbauteilen ist daher eine weitere Optimierung der Elektrodengeometrie notwendig, wie sie in Kooperation mit der Fachgebiet Mikrowellentechnik durchgeführt wird. Des Weiteren könnten die bei anliegendem Steuerfeld an den Varaktoren beobachteten akustischen Resonanzen in Zukunft für schaltbare Filter in der Kommunikationstechnologie von Interesse sein. Die akustischen Resonanzen sind an sich für die paraelektrischen BST-Schichten nicht zu erwarten, werden jedoch durch einen Bruch der Zentrosymmetrie des BST mit anliegendem Steuerfeld und dadurch auftretende piezoelektrische Eigenschaften erklärt [90].

## Grenzflächeneigenschaften

In der Vergangenheit sind die Kontakteigenschaften zwischen BST und dem zu meist als Elektrodenmaterial verwendeten Pt in Abhängigkeit der Präparations- und Nachbehandlungsbedingungen mittels elektrischer Messungen untersucht worden. Die Schottky-Barrierenhöhe  $\phi_{B,n}$  scheint von den Präparationsbedingungen abzuhängen und wurde nach Aufbringen von Pt zu  $\phi_{B,n} = 0,4 - 0,7 \text{ eV}$  und nach Heizen in  $\text{O}_2$ -haltiger Atmosphäre zu  $\phi_{B,n} > 1,0 \text{ eV}$  bestimmt (siehe Abschnitt 7.1). Die Ursache der Variation der Barrierenhöhe konnte anhand der elektrischen Messungen nicht abschließend geklärt werden. Dawber *et al.* schlugen eine Änderung der Dotierkonzentration des BST als Ursache der Variation der Barrierenhöhe mit den Präparations- und Nachbehandlungsbedingungen vor [280, 281]. Zwar wurde andernorts die Kontaktbildung zwischen  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  und Pt mittels Photoelektronenspektroskopie untersucht [200, 274], jedoch wurde weder auf die Variation der Barrierenhöhe mit den Präparationsbedingungen noch auf deren mikroskopische Ursache eingegangen. Die vorliegende Arbeit stellt somit die erstmalige systematische Untersuchung der Kontakteigenschaften elektrokeramischer Bauteile mittels Photoelektronenspektroskopie dar.

Die Grenzflächeneigenschaften zwischen Oxid und Elektrodenmaterial haben in einer Vielzahl derartiger Bauteile eine zentrale Bedeutung. So wird für resistive Speicher [322–324] wie auch für Gassensoren [308] die Funktionalität der Bauteile mit den Grenzflächeneigenschaften in Zusammenhang gebracht. Für ferroelektrische Dünnschichtspeicher finden die Grenzflächeneigenschaften sowohl bei der Ermüdung [17, 18, 319] wie auch bei der minimalen Schichtdicke, ab welcher Ferroelektrizität beobachtet wird [238], Beachtung. Auch im Falle der in dieser Arbeit untersuchten, passiven steuerbaren Varaktoren auf Basis von paraelektrischen Dünnschichten konnte eine Abhängigkeit von Leckstrom und Verlustfaktor von den Kontakteigenschaften beobachtet werden.

Anhand der durchgeführten Grenzflächenexperimente konnte ein Einfluss der Defektkonzentration am Metall/Oxid-Kontakt auf die Barrierenhöhe gefunden und diese Defekte als Sauerstoffleerstellen identifiziert werden (siehe Abschnitt 7.4). Durch gezielte Einflussnahme auf die Defektkonzentration lässt sich die Barrierenhöhe am Metall/Oxid-Kontakt variieren. Dies ist aller Wahrscheinlichkeit nach Grundlage für elektrokeramische Bauteile wie Gassensoren bzw. resistive Speicher, deren

Funktion auf einer Änderung der Barrierenhöhe mit der umgebenden Atmosphäre bzw. Anlegen von Spannungspulsen basieren könnte.

In Bauteilen wie ferroelektrischen Dünnschichtspeichern steht die Variation der Barrierenhöhe höchstwahrscheinlich mit der Ermüdung in Zusammenhang. Während für die BST/Pt-Grenzfläche eine große Abhängigkeit der Barrierenhöhe von den Präparationsbedingungen beobachtet wurde, konnte diese am BST/RuO<sub>2</sub>-Kontakt nicht gefunden werden. Diese experimentelle Beobachtung könnte die stark verminderte Ermüdung von ferroelektrischen Speichern mit RuO<sub>2</sub>-Elektroden verglichen zu Speichern mit Pt-Elektroden erklären [311].

Auch im Fall der in dieser Arbeit untersuchten Pt/BST/Pt-Varaktoren wurde eine Abhängigkeit der (di)elektrischen Eigenschaften bis hin in den anwendungsrelevanten GHz-Bereich von den Kontakteigenschaften gefunden (siehe Abschnitt 5.6.1 und Abschnitt 5.5.3). Ein Verringern der Defektkonzentration an der BST/Pt-Grenzfläche mit Heizen in Sauerstoff und der damit einhergehende Anstieg der Barrierenhöhe führte zu einem Abfall der Leckströme und des Verlustfaktors.

Die Langzeitstabilität der Pt/BST/Pt-Varaktoren bei anliegendem Steuerfeld ist bis jetzt nicht untersucht. Es ist jedoch zu erwarten, dass ähnlich wie für die ferroelektrischen Dünnschichtspeicher eine Degradation des Bauteilverhaltens eintritt, welche einer Verringerung der Barrierenhöhe durch Elektromigration von Sauerstoffleerstellen an die BST/Pt-Grenzfläche zuzuschreiben wäre. Diesem könnte durch eine wenige Nanometer dünne Schicht eines Oxids mit großer Bandlücke wie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder MgO zwischen BST und Elektrodenmaterial entgegengewirkt werden. Eine solche Barrierschicht würde auch die Verwendung von im Vergleich zu Pt bessere Leitfähigkeit zeigenden Metallen wie Cu oder Al als obere Elektrode erlauben, die aufgrund ihrer geringen Austrittsarbeit und kleinen sich einstellenden Barrierenhöhe sonst nicht als Kontaktmaterial für BST geeignet sind. Solche Untersuchungen werden im Rahmen eines auf dieser Arbeit aufbauenden Dissertationsvorhabens durchgeführt.

Eine weitergehende Untersuchung der Kontakteigenschaften mit Hinblick auf die Fragestellung, welche Materialkombinationen eine Variation der Barrierenhöhe zeigen, könnte für die Weiterentwicklung von elektrokeramischen Bauteilen von Nutzen sein. Ein Beispiel hierfür ist der vorher angeführte BST/RuO<sub>2</sub>-Kontakt, für welchen keine Änderung der Barrierenhöhe mit Wechsel der Depositionsreihenfolge be-

obachtet wurde. Weiterhin wurde anhand von elektrischen Messungen an der Grenzfläche zwischen  $\text{Ba}_{0,96}\text{Ca}_{0,04}\text{Ti}_{0,84}\text{Zr}_{0,14}\text{O}_3$  und Pt eine im Vergleich zum BST/Pt-Kontakt deutlich geringere Variation der Barrierenhöhe mit den Prozess- und Nachbehandlungsbedingungen gefunden [267]. Dies zeigt die Möglichkeit des „Grenzflächen-Engineerings“ für die verschiedenen elektrokeramischen Bauteile auf.

### **Barium-Oberflächenkomponente**

Des Weiteren wurde ein spektroskopisches Detail in der Ba-Emission eingehend untersucht. Die Ba-Emissionen kristalliner  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ -Schichten zeigen zwei Komponenten, welche einer Oberflächen- und einer Volumenkomponente zugeordnet werden können. In dieser Arbeit wurden umfangreiche Messungen zur Abhängigkeit der Ba-Komponenten – wie von der Substrattemperatur während der BST-Abscheidung, dem Ba-Gehalt der BST-Schichten, der BST-Schichtdicke bei der Deposition auf diversen Substraten als auch der Schichtdicke verschiedener auf BST abgeschiedener Metalle – durchgeführt, aufgrund derer die in der Literatur gegebenen Erklärungen für das Vorhandensein der zwei Ba-Komponenten weitestgehend ausgeschlossen werden können. Es wurde daher vorgeschlagen, dass die Ba-Komponente auf Ladungen an oberflächennahen Ba-Atomen zurückzuführen ist, welche mit dem depolarisierenden Feld in Zusammenhang stehen könnten (siehe Kapitel 6). Dies muss noch weitergehend untermauert werden.

### **Fazit**

Die Präparation und Optimierung von elektrokeramischen Bauteilen, wie sie im Rahmen dieser Arbeit an steuerbaren Dünnschichtvaraktoren für den Mikrowellenbereich durchgeführt wurde, erfordert aufgrund der vielschichtigen Abhängigkeit der Materialeigenschaften wie auch der komplexen Bauteileigenschaften eine interdisziplinäre Zusammenarbeit. Im Verlauf der Untersuchung der Materialeigenschaften der kathodenzerstäubten BST-Dünnschichten konnten einige Fragestellungen beantwortet werden, jedoch sollte insbesondere der Spannungszustand der Dünnschichten weiter überprüft werden. Der Einfluss der Grenzflächeneigenschaften auf das Bauteilverhalten konnte am Beispiel der untersuchten Pt/BST/Pt-Varaktoren

gezeigt werden. Die Defektchemie an der Metall/Oxid-Grenzfläche ist für die experimentell beobachtete Variation der Schottky-Barierenhöhe ursächlich, welche für eine Vielzahl von elektrokeramischen Bauteilen von Bedeutung ist. In der vorliegenden Arbeit konnte die Bedeutung der Defektzustände an der Metall/Oxid-Grenzfläche anhand des Einflusses auf die elektronischen Kontakteigenschaften erstmals mittels der Photoelektronenspektroskopie nachgewiesen werden.

## Literaturverzeichnis

- [1] SCHEELE, P. ; GIERE, A. ; MUELLER, S. ; JAKOBY, R.: Microwave switches based on tunable ferroelectric filters. In: *2006 IEEE Radio and Wireless Symposium*, 2006
- [2] TOMBAK, A. ; MARIA, J. P. ; AYGUAVIVES, F. T. ; JIN, Z. ; STAUF, G. T. ; KINGON, A. I. ; MORTAZAWI, A.: Voltage-controlled RF filters employing thin-film barium- strontium-titanate tunable capacitors. In: *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* 51 (2003), Nr. 2, S. 462–467
- [3] PLESKACHEV, V. V. ; VENDIK, I. B.: Tunable microwave filters based on ferroelectric capacitors. In: *Proc. 13th International Crimean Conference Microwave and Telecommunication Technology CriMiCo 2003*, 2003, S. 468–470
- [4] SCHEELE, P. ; GOELDEN, F. ; GIERE, A. ; MUELLER, S. ; JAKOBY, R.: Continuously tunable impedance matching network using ferroelectric varactors. In: *Microwave Symposium Digest, 2005 IEEE MTT-S International* Bd. 38, 2005, S. 6500–6512
- [5] TOMBAK, A.: A Ferroelectric-Capacitor-Based Tunable Matching Network for Quad-Band Cellular Power Amplifiers. In: *Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on* 55 (2007), S. 370–375
- [6] NEO, W. ; LIN, Y. ; LIU, X. ; DE VREEDE, L. ; LARSON, L. ; SPIRITO, M. ; PELK, M. ; BUISMAN, K. ; AKHNOUKH, A. ; DE GRAAUW, A. ; NANVER, L.: Adaptive Multi-Band Multi-Mode Power Amplifier Using Integrated Varactor-Based Tunable Matching Networks. In: *IEEE Journal of Solid-State Circuits* 41 (2006), S. 2166–2176
- [7] TAGANTSEV, A. K. ; SHERMAN, V. O. ; ASTAFIEV, K. F. ; VENKATESH, J. ; SETTER, N.: Ferroelectric materials for microwave tunable applications. In: *Journal of Electroceramics* 11 (2003), Nr. 1-2, S. 5–66
- [8] KUYLENSTIERNA, D. ; VOROBIEV, A. ; LINNER, P. ; GEVORGIAN, S.: Composite right/left handed transmission line phase shifter using ferroelectric varactors. In: *Microwave and Wireless Components Letters, IEEE* 16 (2006), S. 167–169
- [9] KIM, D. ; JE, S. ; KENNEY, J. ; MARRY, P.: Design of ferroelectric phase shifters for minimum performance variation over temperature. In: *Microwave Symposium Digest, 2004 IEEE MTT-S International* 1 (2004), S. 257–260
- [10] VENDIK, O. G.: Insertion Loss in Reflection-Type Microwave Phase Shifter Based on Ferroelectric Tunable Capacitor. In: *Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on* 55 (2007), S. 425–429
- [11] KOZYREV, A. ; IVANOV, A. ; KEIS, V. ; KHAZOV, M. ; OSADCHY, V. ; SAMOILOVA, T. ; SOLDATENKOV, O. ; PAVLOV, A. ; KOEPF, G.: Ferroelectric films: nonlinear properties and applications in microwave devices. In: *Microwave Symposium Digest, 1998 IEEE MTT-S International*, 1998, S. 985–988

- [12] DELENIV, A. ; RUNDQVIST, P. ; VOROBIEV, A. ; KOLLBERG, E. ; GEVORGIAN, S.: Experimental Characterization of the 3rd Order Nonlinearities in Thin Film Parallel-Plate Ferroelectric Varactors. In: *Microwave Symposium, 2007. IEEE/MTT-S International*, 2007, S. 683–686
- [13] PERVEZ, N. K. ; HANSEN, P. J. ; YORK, R. A.: High tunability barium strontium titanate thin films for rf circuit applications. In: *Applied Physics Letters* 85 (2004), Nr. 19, S. 4451–4453
- [14] SCHAFRANEK, R. ; GIERE, A. ; BALOGH, A. G. ; ENZ, T. ; ZHENG, Y. ; SCHEELE, P. ; JAKOBY, R. ; KLEIN, A.: Influence of sputter deposition parameters on the properties of tunable barium strontium titanate thin films for microwave applications. In: *Journal of the European Ceramic Society* in press
- [15] BANIECKI, J. D. ; LAIBOWITZ, R. B. ; SHAW, T. M. ; SAENGER, K. L. ; DUNCOMBE, P. R. ; CABRAL, C. ; KOTECKI, D. E. ; SHEN, H. ; LIAN, J. ; MA, Q. Y.: Effects of annealing conditions on charge loss mechanisms in MOCVD  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$  thin film capacitors. In: *Journal of the European Ceramic Society* 19 (1999), Nr. 6-7, S. 1457–1461
- [16] IM, J. ; STREIFFER, S. K. ; AUCIELLO, O. ; KRAUSS, A. R.: ( $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_{1+y}\text{O}_{3+z}$  interface contamination and its effect on electrical properties. In: *Applied Physics Letters* 77 (2000), Nr. 16, S. 2593–2595
- [17] LICHTENWALNER, D. J. ; DAT, R. ; AUCIELLO, O. ; KINGON, A. I.: Effect of Electrodes on the ferroelectric properties of pulsed-laser ablation-deposited  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  Thin Film Capacitors. In: *Ferroelectrics* 152 (1994), S. 97–102
- [18] SCHORN, P. J. ; BRÄUHAUS, D. ; BÖTTGER, U. ; WASER, R. ; BEITEL, G. ; NAGEL, N. ; BRUCHHAUS, R.: Fatigue effect in ferroelectric  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  thin films. In: *Journal of Applied Physics* 99 (2006), S. 114104
- [19] CURIE, P.: Developpement, par pression, de l'electricite polaire dans les cristaux hemiedres a faces inclinees. In: *Comptes rendus hebdomadaires des seances de l'Academie des sciences* 91 (1880), S. 294
- [20] VALASEK, J.: Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt. In: *Physical Review* 17 (1921), Nr. 4, S. 475
- [21] LINES, M. E. ; GLASS, A. M.: *Principles and Applications of Ferroelectrics and related materials*. Oxford : Clarendon Press, 1977
- [22] LEVIN, A. A. ; DOLIN, S. P. ; MIKHAILOVA, T. Y.: Quantum chemistry of hydrogen-bonded materials. Ferroelectrics and antiferroelectrics. In: *Russian Journal of General Chemistry* 78 (2008), Nr. 4, S. 833–845
- [23] MESCHÉDE, D. (Hrsg.): *Gerthsen Physik, 23. Auflage*. Heidelberg : Springer Verlag, 2005
- [24] BUCHANAN, R. C. (Hrsg.): *Ceramic Materials for Electronics, third edition*. Boca Raton : CRC Press, 2004

- [25] HUGHES, M. P.: *Nanoelectromechanics in Engineering and Biology*. Boca Raton : CRC Press, 2003
- [26] BIDAULT, O. ; GOUX, P. ; KCHIKECH, M. ; BELKAOUMI, M. ; MAGLIONE, M.: Space-charge relaxation in perovskites. In: *Physical Review B* 49 (1994), Nr. 12, S. 7868
- [27] DETLEFSEN, J. ; SIART, U.: *Grundlagen der Hochfrequenztechnik*. München : Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2006
- [28] MESTRIC, H. ; EICHEL, R. A. ; KLOSS, T. ; DINSE, K. P. ; LAUBACH, S. ; LAUBACH, S. ; SCHMIDT, P. C. ; SCHÖNAU, K. A. ; KNAPP, M. ; EHRENBERG, H.: Iron-oxygen vacancy defect centers in  $\text{PbTiO}_3$ : Newman superposition model analysis and density functional calculations. In: *Physical Review B* 71 (2005), Nr. 13, S. 134109–10
- [29] MESTRIC, H. ; EICHEL, R. A. ; DINSE, K. P. ; OZAROWSKI, A. ; VAN TOL, J. ; BRUNEL, L. C. ; KUNGL, H. ; HOFFMANN, M. J. ; SCHÖNAU, K. A. ; KNAPP, M. ; FUESS, H.: Iron-oxygen vacancy defect association in polycrystalline iron-modified  $\text{PbZrO}_3$  antiferroelectrics: Multifrequency electron paramagnetic resonance and Newman superposition model analysis. In: *Physical Review B* 73 (2006), Nr. 18, S. 184105
- [30] LAGUTA, V. V. ; SLIPENYUK, A. M. ; BYKOV, I. P. ; GLINCHUK, M. D. ; MAGLIONE, M. ; MICHAU, D. ; ROSA, J. ; JASTRABIK, L.: Electron spin resonance investigation of oxygen-vacancy-related defects in  $\text{BaTiO}_3$  thin films. In: *Applied Physics Letters* 87 (2005), Nr. 2, S. 022903
- [31] NEUMANN, H. ; ARLT, G.: Dipole Orientation in Cr-modified  $\text{BaTiO}_3$  Ceramics. In: *Ferroelectrics* 76 (1987), S. 303–310
- [32] WASER, R. (Hrsg.): *Nanoelectronics and Information Technology*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag, 2003
- [33] JONSCHER, A. K.: Limiting losses in dielectrics. In: *Ieee Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 8 (2001), Nr. 3, S. 345–351
- [34] WIBERG, N. ; WIBERG, E. ; HOLLEMANN, A. F.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage*. Berlin : deGRUYTER, 2007
- [35] GOLDSCHMIDT, V. M. ; BARTH, T. ; LUNDE, G. ; ZACHARIASEN, W. H.: Geochemical distribution law of the elements. VII. Summary of the chemistry of crystals. In: *Skr. Norske Vidensk. Akad.* 1 (1926), S. 1–117
- [36] SHANNON, R. D. ; PREWITT, C. T.: Effective ionic radii in oxides and fluorides. In: *Acta Crystallographica Section B* 25 (1969), Nr. 5, S. 925–946
- [37] SASAKI, S. ; PREWITT, C. T. ; BASS, J. D. ; SCHULZE, W. A.: Orthorhombic perovskite  $\text{CaTiO}_3$  and  $\text{CdTiO}_3$ : structure and space group. In: *Acta Crystallographica Section C* 43 (1987), Nr. 9, S. 1668–1674
- [38] BOCK, O. ; MULLER, U.: Symmetrieverwandtschaften bei Varianten des Perowskit-Typs. In: *Acta Crystallographica Section B* 58 (2002), Nr. 4, S. 594–606

- [39] LYTLE, F. W.: X-Ray Diffractometry of Low-Temperature Phase Transformations in Strontium Titanate. In: *Journal of Applied Physics* 35 (1964), Nr. 7, S. 2212–2215
- [40] REHWALD, W.: Anomalous ultrasonic attenuation at the 105°K transition in strontium titanate. In: *Solid State Communications* 8 (1970), Nr. 8, S. 607–611
- [41] FOSSHEIM, K. ; BERRE, B.: Ultrasonic Propagation, Stress Effects, and Interaction Parameters at the Displacive Transition in SrTiO<sub>3</sub>. In: *Physical Review B* 5 (1972), Nr. 8, S. 3292
- [42] OKAZAKI, A. ; KAWAMINA, M.: Lattice-Constant of Strontium-Titanate at Low-Temperatures. In: *Materials Research Bulletin* 8 (1973), Nr. 5, S. 545–550
- [43] SATO, M. ; SOEJIMA, Y. ; OHAMA, N. ; OKAZAKI, A. ; SCHEEL, H. J. ; MÜLLER, K. A.: The lattice constant vs. temperature relation around the 105 K transition of a flux-grown SrTiO<sub>3</sub> crystal. In: *Phase Transitions* 5 (1985), S. 207–218
- [44] XI, X. X. ; LI, H. C. ; SI, W. D. ; SIRENKO, A. A. ; AKIMOV, I. A. ; FOX, J. R. ; CLARK, A. M. ; HAO, J. H.: Oxide thin films for tunable microwave devices. In: *Journal of Electroceramics* 4 (2000), Nr. 2-3, S. 393–405
- [45] MÜLLER, K. A. ; BURKARD, H.: SrTiO<sub>3</sub>: An intrinsic quantum paraelectric below 4 K. In: *Physical Review B* 19 (1979), Nr. 7, S. 3593
- [46] SAKUDO, T. ; UNOKI, H.: Dielectric Properties of SrTiO<sub>3</sub> at Low Temperatures. In: *Physical Review Letters* 26 (1971), Nr. 14, S. 851
- [47] OHTA, S. ; NOMURA, T. ; OHTA, H. ; KOUMOTO, K.: High-temperature carrier transport and thermoelectric properties of heavily La- or Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> single crystals. In: *Journal of Applied Physics* 97 (2005), Nr. 3, S. 034106
- [48] PAEK, S. H. ; LEE, E. S. ; KIM, S. H. ; SEONG, J. Y. ; MAH, J. P. ; PARK, C. S. ; CHOI, J. S. ; JUNG, J. H.: Control of the leakage current in SrTiO<sub>3</sub> films by acceptor doping. In: *Journal of Materials Science* 33 (1998), Nr. 5, S. 1239–1242
- [49] FU, Q. ; WAGNER, T.: Interaction of nanostructured metal overlayers with oxide surfaces. In: *Surface Science Reports* 62 (2007), Nr. 11, S. 431–498
- [50] KRÖGER, F. A. ; VINK, H. J.: Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. In: *Solid State Physics-Advances in Research and Applications* 3 (1956), S. 307–435
- [51] MO, S.-D. ; CHING, W. Y. ; CHISHOLM, M. F. ; DUSCHER, G.: Electronic structure of a grain-boundary model in SrTiO<sub>3</sub>. In: *Physical Review B* 60 (1999), Nr. 4, S. 2416

- [52] PAYNE, M. C. ; TETER, M. P. ; ALLAN, D. C. ; ARIAS, T. A. ; JOANNOPOULOS, J. D.: Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. In: *Reviews of Modern Physics* 64 (1992), Nr. 4, S. 1045
- [53] VAN BENTHEM, K. ; ELSASSER, C. ; FRENCH, R. H.: Bulk electronic structure of SrTiO<sub>3</sub>: Experiment and theory. In: *Journal of Applied Physics* 90 (2001), Nr. 12, S. 6156–6164
- [54] TUFTE, O. N. ; CHAPMAN, P. W.: Electron Mobility in Semiconducting Strontium Titanate. In: *Physical Review* 155 (1967), S. 796–802
- [55] BURSIA, E. V. ; GIRSHBERG, Y. A. ; RUZHNIKOV, A. V.: The Correlation between Optical Absorption Spectra, Carrier Mobility, and Phase Transition Temperature in Some Ferroelectrics. In: *physica status solidi (b)* 74 (1976), S. 689–693
- [56] HENDRY, E. ; WANG, F. ; SHAN, J. ; HEINZ, T. F. ; BONN, M.: Electron transport in TiO<sub>2</sub> probed by THz time-domain spectroscopy. In: *Physical Review B* 69 (2004), Nr. 8, S. 081101
- [57] FORRO, L. ; CHAUVET, O. ; EMIN, D. ; ZUPPIROLI, L. ; BERGER, H. ; LEVY, F.: High mobility n-type charge carriers in large single crystals of anatase TiO<sub>2</sub>. In: *Journal of Applied Physics* 75 (1994), Nr. 1, S. 633–635
- [58] FLEISCHER, M. ; MEIXNER, H. ; TRAGUT, C.: Hole Mobility in Acceptor-Doped, Monocrystalline SrTiO<sub>3</sub>. In: *Journal of the American Ceramic Society* 75 (1992), Nr. 10, S. 1666–1668
- [59] COURTHS, R. ; CORD, B. ; SAALFELD, H.: Bulk and Surface Ti 3d Valence and Defect States in SrTiO<sub>3</sub>(001) from Resonant Photoemission. In: *Solid State Communications* 70 (1989), Nr. 11, S. 1047–1051
- [60] EVANS, H. T.: An X-Ray Diffraction Study of Tetragonal Barium Titanate. In: *Acta Crystallographica* 14 (1961), Nr. 10, S. 1019
- [61] MERZ, W. J.: The Electric and Optical Behavior of BaTiO<sub>3</sub> Single-Domain Crystals. In: *Physical Review* 76 (1949), Nr. 8, S. 1221
- [62] PISKUNOV, S. ; HEIFETS, E. ; EGLITIS, R. I. ; BORSTEL, G.: Bulk properties and electronic structure of SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub> perovskites: an ab initio HF/DFT study. In: *Computational Materials Science* 29 (2004), Nr. 2, S. 165–178
- [63] CARDONA, M.: Optical Properties and Band Structure of SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub>. In: *Physical Review* 140 (1965), Nr. 2A, S. A651–
- [64] WEMPLE, S. H.: Polarization Fluctuations and the Optical-Absorption Edge in BaTiO<sub>3</sub>. In: *Physical Review B* 2 (1970), Nr. 7, S. 2679
- [65] BELOUS, A. ; VYUNOV, O. ; GLINCHUK, M. ; LAGUTA, V. ; MAKOVEZ, D.: Redox processes at grain boundaries in barium titanate-based polycrystalline ferroelectrics semiconductors. In: *Journal of Materials Science* 43 (2008), Nr. 9, S. 3320–3326

- [66] IHRIG, H. ; HENNINGS, D.: Electrical transport properties of n-type BaTiO<sub>3</sub>. In: *Physical Review B* 17 (1978), Nr. 12, S. 4593
- [67] KITTEL, C. ; JOHNSON, P. (Hrsg.): *Introduction to Solid State Physics, 8th edition*. New York : John Wiley and Sons, 2005
- [68] LEMANOV, V. V. ; SMIRNOVA, E. P. ; SYRNIKOV, P. P. ; TARAKANOV, E. A.: Phase transitions and glasslike behavior in Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>. In: *Physical Review B* 54 (1996), Nr. 5, S. 3151–3157
- [69] JEON, J. H.: Effect of SrTiO<sub>3</sub> concentration and sintering temperature on microstructure and dielectric constant of Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>. In: *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004), Nr. 6, S. 1045–1048
- [70] ASHCROFT, N. W. ; MERMIN, N. D.: *Festkörperphysik*. München : Oldenbourg, 2005
- [71] LYDDANE, R. H. ; HERZFELD, K. F.: Lattice Vibrations in Polar Crystals. In: *Physical Review* 54 (1938), Nr. 10, S. 846
- [72] LYDDANE, R. H. ; SACHS, R. G. ; TELLER, E.: On the Polar Vibrations of Alkali Halides. In: *Physical Review* 59 (1941), Nr. 8, S. 673
- [73] COCHRAN, W.: Crystal stability and the theory of ferroelectricity. In: *Advances in Physics* 9 (1960), S. 387–423
- [74] WORLOCK, J. M. ; FLEURY, P. A.: Electric Field Dependence of Optical-Phonon Frequencies. In: *Physical Review Letters* 19 (1967), Nr. 20, S. 1176
- [75] FLEURY, P. A. ; WORLOCK, J. M.: Electric-Field-Induced Raman Scattering in SrTiO<sub>3</sub> and KTaO<sub>3</sub>. In: *Physical Review* 174 (1968), Nr. 2, S. 613
- [76] AKIMOV, I. A. ; SIRENKO, A. A. ; CLARK, A. M. ; HAO, J. H. ; XI, X. X.: Electric-field-induced soft-mode hardening in SrTiO<sub>3</sub> films. In: *Physical Review Letters* 84 (2000), Nr. 20, S. 4625–4628
- [77] SCALABRIN, A. ; CHAVES, A. S. ; SHIM, D. S. ; PORTO, S. P. P.: Temperature dependence of the A<sub>1</sub> and E optical phonons in BaTiO<sub>3</sub>. In: *physica status solidi (b)* 79 (1977), S. 731–742
- [78] MENORET, C. ; KIAT, J. M. ; DKHIL, B. ; DUNLOP, M. ; DAMMAK, H. ; HERNANDEZ, O.: Structural evolution and polar order in Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>. In: *Physical Review B* 65 (2002), Nr. 22, S. 224104
- [79] TAGANTSEV, A. K.: Effect of a Weak Electric-Field on the Dielectric Losses in Centrally-Symmetric Ferroelectric Substances of the Displacement Type. In: *Zhurnal Eksperimentalnoi I Teoreticheskoi Fiziki* 77 (1979), Nr. 5, S. 1893–1904
- [80] SUBBASWAMY, K. R. ; MILLS, D. L.: Theory of microwave absorption in wide-band-gap insulators: The role of thermal phonon lifetimes. In: *Physical Review B* 33 (1986), Nr. 6, S. 4213

- [81] GUREVICH, V. L. ; TAGANTSEV, A. K.: Intrinsic Dielectric Loss in Crystals. In: *Advances in Physics* 40 (1991), Nr. 6, S. 719–767
- [82] STOLEN, R. ; DRANSFELD, K.: Far-Infrared Lattice Absorption in Alkali Halide Crystals. In: *Physical Review* 139 (1965), Nr. 4A, S. A1295
- [83] VENDIK, O. G.: The damping of the ferroelectric modes in crystals of the SrTiO<sub>3</sub> type. In: *Soviet Physics - Solid State* 17 (1975), S. 1096–1100
- [84] TAGANTSEV, A. K.: Dielectric losses in displacive ferroelectrics. In: *Soviet Physics - JETP* 59 (1984), Nr. 6, S. 1290–1297
- [85] COOMBS, G. J. ; COWLEY, R. A.: Paraelectric, piezoelectric and pyroelectric crystals: I. Dielectric properties. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 6 (1973), S. 121–142
- [86] HORWITZ, J. S. ; CHANG, W. T. ; KIM, W. ; QADRI, S. B. ; POND, J. M. ; KIRCHHOEFER, S. W. ; CHRISEY, D. B.: The effect of stress on the microwave dielectric properties of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thin films. In: *Journal of Electroceramics* 4 (2000), Nr. 2-3, S. 357–363
- [87] CHANG, W. T. ; KIRCHHOEFER, S. W. ; BELLOTTI, J. A. ; POND, J. M.: (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> ferroelectric thin films for tunable microwave applications. In: *Revista Mexicana De Fisica* 50 (2004), Nr. 5, S. 501–505
- [88] PAUL, F. ; GIÈRE, A. ; MENESKLOU, W. ; BINDER, J. R. ; SCHEELE, P. ; JAKOBY, R. ; HAUSSELT, J.: Influence of Fe-F-co-doping on the dielectric properties of Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> thick-films. In: *International Journal of Materials Research* 99 (2008), S. 1119–1128
- [89] MARIA, J. P. ; BOYETTE, B. A. ; KINGON, A. I. ; RAGAGLIA, C. ; STAUF, G.: Low loss tungsten-based electrode technology for microwave frequency BST varactors. In: *Journal of Electroceramics* 14 (2005), Nr. 1, S. 75–81
- [90] GEVORGIAN, S. ; VOROBIEV, A. ; LEWIN, T.: DC field and temperature dependent acoustic resonances in parallel-plate capacitors based on SrTiO<sub>3</sub> and Ba<sub>0.25</sub>Sr<sub>0.75</sub>TiO<sub>3</sub> films: Experiment and modeling. In: *Journal of Applied Physics* 99 (2006), Nr. 12, S. 124112
- [91] GIÈRE, A. ; SCHAFRANEK, R. ; ZHENG, Y. ; MAUNE, H. ; SAZEGAR, M. ; JAKOBY, R. ; KLEIN, A.: Characterization of acoustic effects in ferroelectric thin-films for microwave components. In: *Frequenz* 62 (2008), Nr. 3-4, S. 52–56
- [92] BARDEEN, J.: Surface states and rectification at a metal semiconductor contact. In: *Physical Review* 71 (1947), Nr. 10, S. 717–727
- [93] MEAD, C. A. ; SPITZER, W. G.: Fermi Level Position at Metal-Semiconductor Interfaces. In: *Physical Review* 134 (1964), Nr. 3A, S. A713
- [94] HEINE, V.: Theory of surface states. In: *Physical Review* 138 (1965), Nr. 6, S. 1689–1696

- [95] TERSOFF, J.: Schottky Barrier Heights and the Continuum of Gap States. In: *Physical Review Letters* 52 (1984), Nr. 6, S. 465
- [96] COWLEY, A. M. ; SZE, S. M.: Surface States and Barrier Height of Metal-Semiconductor Systems. In: *Journal of Applied Physics* 36 (1965), Nr. 10, S. 3212–
- [97] ROBERTSON, J. ; CHEN, C. W.: Schottky barrier heights of tantalum oxide, barium strontium titanate, lead titanate, and strontium bismuth tantalate. In: *Applied Physics Letters* 74 (1999), Nr. 8, S. 1168–1170
- [98] MEYER, K. ; SCHULLER, I. K. ; FALCO, C. M.: Thermalization of Sputtered Atoms. In: *Journal of Applied Physics* 52 (1981), Nr. 9, S. 5803–5805
- [99] SHON, C. H. ; LEE, J. K. ; LEE, H. J. ; YANG, Y. ; CHUNG, T. H.: Velocity distributions in magnetron sputter. In: *Ieee Transactions on Plasma Science* 26 (1998), Nr. 6, S. 1635–1644
- [100] SHON, C. H. ; LEE, J. K.: Modeling of magnetron sputtering plasmas. In: *Applied Surface Science* 192 (2002), Nr. 1-4, S. 258–269
- [101] ELLMER, K.: Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties. In: *Journal of Physics D - Applied Physics* 4 (2000), S. R17–R32
- [102] SCHADE, K. ; SUCHANECK, G. ; TILLER, H. J.: *Plasma Technik: Anwendung in der Elektronik*. Berlin : Verlag Technik, 1990
- [103] DIEDERIK, M. (Hrsg.): *Reactive Sputter Deposition*. Heidelberg : Springer Verlag, 2008
- [104] DIDOMENICO, M. ; PANTELL, R. H. ; JOHNSON, D. A.: Ferroelectric Harmonic Generator and Large-Signal Microwave Characteristics of a Ferroelectric Ceramic. In: *Journal of Applied Physics* 33 (1962), Nr. 5, S. 1697–1706
- [105] CARTER, A. C. ; HORWITZ, J. S. ; CHRISEY, D. B. ; POND, J. M. ; KIRCHOFER, S. W. ; CHANG, W. T.: Pulsed laser deposition of ferroelectric thin films for room temperature active microwave electronics. In: *Integrated Ferroelectrics* 17 (1997), Nr. 1-4, S. 273–285
- [106] VENKATESH, J. ; SHERMAN, V. ; SETTER, N.: Synthesis and dielectric characterization of potassium niobate tantalate ceramics. In: *Journal of the American Ceramic Society* 88 (2005), Nr. 12, S. 3397–3404
- [107] KOH, J. H. ; GRISHIN, A.: Electrically tunable  $\text{Ag}(\text{Ta},\text{Nb})\text{O}_3$  thin film structures on oxide substrates. In: *Integrated Ferroelectrics* 39 (2001), Nr. 1-4, S. 1281–1288
- [108] KIM, J. Y. ; GRISHIN, A. M.:  $\text{AgTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  thin film microwave coplanar waveguide tunable capacitors. In: *Integrated Ferroelectrics* 77 (2005), S. 13–20
- [109] ABADAI, S. ; CHO, C. R. ; GRISHIN, A. ; GEVORGIAN, S.: Low frequency characterisation of laser ablation deposited thin  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  (NKN) films for microwave application. In: *Ferroelectrics* 263 (2001), Nr. 1-4, S. 1473–1479

- [110] KIM, J. Y. ; GRISHIN, A. M.: Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> film microwave varactors. In: *Integrated Ferroelectrics* 66 (2004), S. 291–300
- [111] ALSHAREEF, H. N. ; DIMOS, D. ; RAYMOND, M. V. ; SCHWARTZ, R. W. ; MUELLER, C. H.: Tunability and calculation of the dielectric constant of capacitor structures with interdigital electrodes. In: *Journal of Electroceramics* 1 (1997), Nr. 2, S. 145–153
- [112] KWAK, M. H. ; MOON, S. E. ; LEE, S. J. ; KIM, Y. T. ; RYU, H. C. ; KIM, W. J.: Microwave dielectric properties of ferroelectric Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> thin films using interdigital capacitors. In: *Integrated Ferroelectrics* 54 (2003), S. 659–664
- [113] COLE, M. W. ; JOSHI, P. C. ; ERVIN, M. H.: La doped Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> thin films for tunable device applications. In: *Journal of Applied Physics* 89 (2001), Nr. 11, S. 6336–6340
- [114] JOSHI, P. C. ; COLE, M. W.: Mg-doped Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> thin films for tunable microwave applications. In: *Applied Physics Letters* 77 (2000), Nr. 2, S. 289–291
- [115] JEON, Y. A. ; SEO, T. S. ; YOON, S. G.: Effect of Ni doping on improvement of the tunability and dielectric loss of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thin films for microwave tunable devices. In: *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes and Review Papers* 40 (2001), Nr. 11, S. 6496–6500
- [116] LIANG, C. S. ; WU, J. M.: Electrical properties of W-doped (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> thin films. 274 (2005), Nr. 1-2, S. 173–177
- [117] CHANG, W. T. ; SENGUPTA, L.: MgO-mixed Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> bulk ceramics and thin films for tunable microwave applications. In: *Journal of Applied Physics* 92 (2002), Nr. 7, S. 3941–3946
- [118] LIANG, X. F. ; WU, W. B. ; MENG, Z. Y.: Dielectric and tunable characteristics of barium strontium titanate modified with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition. In: *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* 99 (2003), Nr. 1-3, S. 366–369
- [119] HUBER, C. ; TREGUER-DELAPIERRE, M. ; ELISSALDE, C. ; WEILL, F. ; MAGLIONE, M.: New application of the core-shell concept to ferroelectric nanopowders. In: *Journal of Materials Chemistry* 13 (2003), Nr. 4, S. 650–653
- [120] REYMOND, V. ; MICHAU, D. ; PAYAN, S. ; MAGLIONE, M.: Improving the dielectric losses of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> thin films using a SiO<sub>2</sub> buffer layer. In: *Ceramics International* 30 (2004), Nr. 7, S. 1085–1087
- [121] HU, T. ; JUUTI, J. ; JANTUNEN, H.: RF properties of BST-PPS composites. In: *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007), Nr. 8-9, S. 2923–2926
- [122] GIERE, A.: *Material- und Bauteiloptimierung steuerbarer Mikrowellenkomponenten mit nichtlinearen Ferroelektrika*, TU Darmstadt, Diss., 2009
- [123] SCHEELE, P. ; GIERE, A. *Persönliche Mitteilung*

- [124] EINSTEIN, A.: Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. In: *Annalen der Physik* 17 (1905), S. 132–148
- [125] SEAH, M. P. ; DENCH, W. A.: Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces. In: *Surf. Interface Anal.* 1 (1979), S. 2–11
- [126] MOULDER, J. F. ; STICKLE, W. F. ; SOBOL, P. E. ; BOMBEN, K. D.: *Handbook of X Ray Photoelectron Spectroscopy*. Eden Prairie : Physical Electronics, 1995
- [127] JACOBI, K. ; ASTALDI, C. ; FRICK, B. ; GENG, P.: Chemical and surface core-level shifts of barium studied by photoemission. In: *Physical Review B* 36 (1987), Nr. 6, S. 3079
- [128] KENDELEWICZ, T. ; MAHOWALD, P. H. ; BERTNESS, K. A. ; MCCANTS, C. E. ; LINDAU, I. ; SPICER, W. E.: Surface shifts in the In 4d and P 2p core-level spectra of InP(110). In: *Physical Review B* 36 (1987), Nr. 12, S. 6543–6546
- [129] EASTMAN, D. E. ; CHIANG, T. C. ; HEIMANN, P. ; HIMPSEL, F. J.: Surface Core-Level Binding-Energy Shifts for GaAs(110) and GaSb(110). In: *Physical Review Letters* 45 (1980), Nr. 8, S. 656
- [130] KRAUT, E. A. ; GRANT, R. W. ; WALDROP, J. R. ; KOWALCZYK, S. P.: Semiconductor core-level to valence-band maximum binding-energy differences: Precise determination by x-ray photoelectron spectroscopy. In: *Physical Review B* 28 (1983), Nr. 4, S. 1965
- [131] ALONSO, M. ; CIMINO, R. ; HORN, K.: Surface photovoltage effects in photoemission from metal-GaP(110) interfaces: Importance for band bending evaluation. In: *Physical Review Letters* 64 (1990), S. 1947
- [132] SZE, S. M. ; NG, K. K.: *Physics of Semiconductor Devices, 3rd edition*. New York : John Wiley and Sons, 2006
- [133] MOULDER, J. F. PHYSICAL ELECTRONICS. *Persönliche Mitteilung*
- [134] HECHT, M. H.: Role of photocurrent in low-temperature photoemission studies of Schottky barrier formation. In: *Physical Review B* 41 (1990), Nr. 11, S. 7918–7921
- [135] CHU, W. K. ; MAYER, J. W. ; NICOLET, M. A.: *Backscattering Spectrometry*. New York : Academic Press, 1978
- [136] BETHE, H.: Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie. In: *Annalen der Physik* 397 (1930), Nr. 3, S. 325–400
- [137] RABALAIS, J. W.: *Principles and Applications of Ion Scattering Spectrometry: Surface and Chemical and Structural Analysis*. New York : John Wiley and Sons, 2003
- [138] KUCHEYEV, S. O. ; WILLIAMS, J. S. ; JAGADISH, C. ; ZOU, J. ; EVANS, C. ; NELSON, A. J. ; HAMZA, A. V.: Ion-beam-produced structural defects in ZnO. In: *Physical Review B* 67 (2003), Nr. 9, S. 094115

- [139] SARID, D.: *Scanning Force Microscopy: With Applications to Electric, Magnetic, and Atomic Forces, Oxford Series in Optical and Imaging Sciences*. New York : Oxford University Press, 1991
- [140] SCHEELE, P.: *Steuerbare passive Mikrowellenkomponenten auf Basis hochpermittiver ferroelektrischer Schichten*, TU Darmstadt, Diss., 2007
- [141] KNUDSEN, M.: Die Molekularströmung der Gase durch Öffnungen und die Effusion. In: *Annalen der Physik* 333 (1909), S. 999–1016
- [142] KNITTEL, I. ; GOTHE, M. ; HARTMANN, U.: Quantitative analysis of sputter processes in a small magnetron system. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 23 (2005), Nr. 6, S. 1714–1720
- [143] EKPE, S. D. ; BEZUIDENHOUT, L. W. ; DEW, S. K.: Deposition rate model of magnetron sputtered particles. In: *Thin Solid Films* 474 (2005), Nr. 1-2, S. 330–336
- [144] OHRING, M.: *Materials Science of Thin Films. Deposition and Structure*. New York : Academic Press, 2001
- [145] PASHLEY, D. W. ; JACOBS, M. H. ; STOWELL, M. J. ; LAW, T. J.: Growth + Structure of Gold + Silver Deposits Formed by Evaporation inside Electron Microscope. In: *Philosophical Magazine* 10 (1964), Nr. 103, S. 127
- [146] YAMAMICHI, S. ; YABUTA, H. ; SAKUMA, T. ; MIYASAKA, Y.: (Ba+Sr)/Ti Ratio Dependence of the Dielectric-Properties for  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$  Thin-Films Prepared by Ion-Beam Sputtering. In: *Applied Physics Letters* 64 (1994), Nr. 13, S. 1644–1646
- [147] KIM, H. G.: Preparation of ferroelectric thin films for Si-based devices. In: *Integrated Ferroelectrics* 4 (1994), S. 371–381
- [148] WANG, X. ; HELMERSSON, U. ; MADSEN, L. D. ; IVANOV, I. P. ; MUNGER, P. ; RUDNER, S. ; HJORVARSSON, B. ; SUNDGREN, J. E.: Composition, structure, and dielectric tunability of epitaxial  $\text{SrTiO}_3$  thin films grown by radio frequency magnetron sputtering. In: *Journal of Vacuum Science and Technology a-Vacuum Surfaces and Films* 17 (1999), Nr. 2, S. 564–570
- [149] IM, J. ; AUCIELLO, O. ; BAUMANN, P. K. ; STREIFFER, S. K. ; KAUFMAN, D. Y. ; KRAUSS, A. R.: Composition-control of magnetron-sputter-deposited  $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{Ti}_{1+y}\text{O}_{3+z}$  thin films for voltage tunable devices. In: *Applied Physics Letters* 76 (2000), Nr. 5, S. 625–627
- [150] STEMMER, S. ; STREIFFER, S. K. ; BROWNING, N. D. ; BASCERI, C. ; KINGON, A. I.: Grain boundaries in barium strontium titanate thin films: Structure, chemistry and influence on electronic properties. In: *Interface Science* 8 (2000), Nr. 2-3, S. 209–221
- [151] MAGNELI, A.: Structures of the  $\text{ReO}_3$ -Type with Recurrent Dislocations of Atoms - Homologous Series of Molybdenum and Tungsten Oxides. In: *Acta Crystallographica* 6 (1953), Nr. 6, S. 495–500

- [152] SZOT, K. ; SPEIER, W. ; HERION, J. ; FREIBURG, C.: Restructuring of the surface region in SrTiO<sub>3</sub>. In: *Applied Physics a-Materials Science and Processing* 64 (1997), Nr. 1, S. 55–59
- [153] TOUGAARD, S.: Quantitative analysis of the inelastic background in surface electron spectroscopy. In: *Surface and Interface Analysis* 11 (1988), Nr. 9, S. 453–472
- [154] SHIRLEY, D. A.: High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. In: *Physical Review B* 5 (1972), Nr. 12, S. 4709
- [155] DOOLITTLE, L. R.: Algorithms for the rapid simulation of Rutherford backscattering spectra. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 9 (1985), Nr. 3, S. 344–351
- [156] SZOT, K. ; SPEIER, W. ; BREUER, U. ; MEYER, R. ; SZADE, J. ; WASER, R.: Formation of micro-crystals on the (100) surface of SrTiO<sub>3</sub> at elevated temperatures. In: *Surface Science* 460 (2000), Nr. 1-3, S. 112–128
- [157] MATSUNAMI, N. ; YAMAMURA, Y. ; ITIKAWA, Y. ; ITOH, N. ; KAZUMATA, Y. ; MIYAGAWA, S. ; MORITA, K. ; SHIMIZU, R. ; TAWARA, H.: Energy-Dependence of the Ion-Induced Sputtering Yields of Monatomic Solids. In: *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 31 (1984), Nr. 1, S. 1–80
- [158] SOMEKH, R. E.: The thermalization of energetic atoms during the sputtering process. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 3 (1984), S. 1285–1291
- [159] RAO, G. V. ; KLEIN, A. *unveröffentlichte Ergebnisse*
- [160] ZHANG, R. B. ; YANG, C. S. ; DING, G. P.: The effects of oxygen partial pressure on BST thin films deposited on multilayered bottom electrodes. In: *Materials Letters* 59 (2005), Nr. 14-15, S. 1741–1744
- [161] KUMAR, A. ; MANAVALAN, S. G. ; GURUMURTHY, V. ; JEEDIGUNTA, S. ; WELLER, T.: Dielectric and structural properties of pulsed laser deposited and sputtered barium strontium titanate thin films. In: *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* 139 (2007), Nr. 2-3, S. 177–185
- [162] KLUG, H. ; ALEXANDER, L.: *X-Ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials, Second Edition*. New York : Jon Wiley and Sons, 1974
- [163] SCHERRER, P.: Bestimmung der Groesse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Roentgenstrahlen. In: *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* 2 (1918), S. 98
- [164] STOKES, A. R. ; WILSON, A. J. C.: A Method of Calculating the Integral Breadths of Debye-Scherrer Lines. In: *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 38 (1942), S. 313

- [165] ALLDREDGE, L. M. B. ; WOICIK, J. C. ; WONTAE, C. ; STEVEN, W. K. ; JEFFREY, M. P.: Spectroscopic determination of phase in tetragonally strained  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  films at room temperature. In: *Applied Physics Letters* 91 (2007), Nr. 5, S. 052909
- [166] KELLER, L.: ICDD-Reference Code: 00-034-0411. In: *ICDD Grant-in-Aid* (1982)
- [167] CHANG, W. ; GILMORE, C. M. ; KIM, W.-J. ; POND, J. M. ; KIRCHOEFER, S. W. ; QADRI, S. B. ; CHIRSEY, D. B. ; HORWITZ, J. S.: Influence of strain on microwave dielectric properties of  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  thin films. In: *Journal of Applied Physics* 87 (2000), Nr. 6, S. 3044–3049
- [168] KIM, W. J. ; CHANG, W. ; QADRI, S. B. ; POND, J. M. ; KIRCHOEFER, S. W. ; CHIRSEY, D. B. ; HORWITZ, J. S.: Microwave properties of tetragonally distorted  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$  thin films. In: *Applied Physics Letters* 76 (2000), Nr. 9, S. 1185–1187
- [169] ZHAO, T. ; CHEN, F. ; LU, H. ; YANG, G. ; CHEN, Z.: Thickness and oxygen pressure dependent structural characteristics of  $\text{BaTiO}_3$  thin films grown by laser molecular beam epitaxy. In: *Journal of Applied Physics* 87 (2000), Nr. 10, S. 7442–7447
- [170] ADIKARY, S. U. ; CHAN, H. L. W.: Dielectric dispersion and tunability of sol-gel derived  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  thin films. In: *Journal of Materials Science* 39 (2004), Nr. 21, S. 6523–6528
- [171] COLE, M. W. ; NOTHWANG, W. D. ; HUBBARD, C. ; NGO, E. ; ERVIN, M.: Low dielectric loss and enhanced tunability of  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  based thin films via material compositional design and optimized film processing methods. In: *Journal of Applied Physics* 93 (2003), Nr. 11, S. 9218–9225
- [172] DUBE, D. C. ; BABOROWSKI, J. ; MURALT, P. ; SETTER, N.: The effect of bottom electrode on the performance of thin film based capacitors in the gigahertz region. In: *Applied Physics Letters* 74 (1999), Nr. 23, S. 3546–3548
- [173] SUROWIAK, Z. ; MARGOLIN, A. M. ; ZAKHARCHENKO, I. N. ; BIRYUKOV, S. V.: The Influence of Structure on the Piezoelectric Properties of  $\text{BaTiO}_3$  and  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  Thin-Films with a Diffuse Phase-Transition. In: *Thin Solid Films* 176 (1989), Nr. 2, S. 227–246
- [174] SHAW, T. M. ; SUO, Z. ; HUANG, M. ; LINIGER, E. ; LAIBOWITZ, R. B. ; BANIECKI, J. D.: The effect of stress on the dielectric properties of barium strontium titanate thin films. In: *Applied Physics Letters* 75 (1999), Nr. 14, S. 2129–2131
- [175] LOOKMAN, A. ; BOWMAN, R. M. ; GREGG, J. M. ; KUT, J. ; RIOS, S. ; DAWBER, M. ; RUEDIGER, A. ; SCOTT, J. F.: Thickness independence of true phase transition temperatures in barium strontium titanate films. In: *Journal of Applied Physics* 96 (2004), Nr. 1, S. 555–562
- [176] STREIFFER, S. K. ; BASCERI, C. ; PARKER, C. B. ; LASH, S. E. ; KINGON, A. I.: Ferroelectricity in thin films: The dielectric response of fiber-textured

- $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{Ti}_{1+y}\text{O}_{3+z}$  thin films grown by chemical vapor deposition. In: *Journal of Applied Physics* 86 (1999), Nr. 8, S. 4565–4575
- [177] VENDIK, O. G. ; ZUBKO, S. P.: Ferroelectric phase transition and maximum dielectric permittivity of displacement type ferroelectrics  $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3)$ . In: *Journal of Applied Physics* 88 (2000), Nr. 9, S. 5343–5350
- [178] HORNEBECQ, V. ; HUBER, C. ; MAGLIONE, M. ; ANTONIETTI, M. ; ELISSALDE, C.: Dielectric properties of pure  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  and composites with different grain sizes ranging from the nanometer to the micrometer. In: *Advanced Functional Materials* 14 (2004), Nr. 9, S. 899–904
- [179] PARKER, C. B. ; MARIA, J.-P. ; KINGON, A. I.: Temperature and thickness dependent permittivity of  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  thin films. In: *Applied Physics Letters* 81 (2002), Nr. 2, S. 340–342
- [180] MULLER, K. H.: Role of Incident Kinetic-Energy of Adatoms in Thin-Film Growth. In: *Surface Science* 184 (1987), Nr. 1-2, S. L375–L382
- [181] WINDISCHMANN, H.: Intrinsic stress in sputter-deposited thin films. In: *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 17 (1992), Nr. 6, S. 547 – 596
- [182] HOFFMAN, D. W. ; THORNTON, J. A.: Internal stresses in Cr, Mo, Ta, and Pt films deposited by sputtering from a planar magnetron source. In: *Journal of Vacuum Science and Technology* 20 (1982), Nr. 3, S. 355–358
- [183] SCHAFRANEK, R. ; PAYAN, S. ; MAGLIONE, M. ; KLEIN, A.: Barrier height at  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3/\text{Pt}$  interfaces studied by photoemission. In: *Physical Review B* 77 (2008), S. 195310
- [184] FU, C. L. ; YANG, C. R. ; CHEN, H. W. ; HU, L. Y. ; WANG, Y. X.: Ferroelectric properties of  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  thin films with different grain sizes. In: *Materials Letters* 59 (2005), Nr. 2-3, S. 330–333
- [185] CHUNG, U. C. ; ELISSALDE, C. ; MAGLIONE, M. ; ESTOURNES, C. ; PATE, M. ; GANNE, J. P.: Low-losses, highly tunable  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3/\text{MgO}$  composite. In: *Applied Physics Letters* 92 (2008), Nr. 4, S. 042902–3
- [186] SU, B. ; BUTTON, T. W.: Microstructure and dielectric properties of Mg-doped barium strontium titanate ceramics. In: *Journal of Applied Physics* 95 (2004), Nr. 3, S. 1382–1385
- [187] PERTSEV, N. A. ; ZEMBILGOTOV, A. G. ; TAGANTSEV, A. K.: Effect of mechanical boundary conditions on phase diagrams of epitaxial ferroelectric thin films. In: *Physical Review Letters* 80 (1998), Nr. 9, S. 1988–1991
- [188] HAENI, J. H. ; IRVIN, P. ; CHANG, W. ; UECKER, R. ; REICHE, P. ; LI, Y. L. ; CHOUDHURY, S. ; TIAN, W. ; HAWLEY, M. E. ; CRAIGO, B. ; TAGANTSEV, A. K. ; PAN, X. Q. ; STREIFFER, S. K. ; CHEN, L. Q. ; KIRCHHOEFER, S. W. ; LEVY, J. ; SCHLOM, D. G.: Room-temperature ferroelectricity in strained  $\text{SrTiO}_3$ . In: *Nature* 430 (2004), Nr. 7001, S. 758–761

- [189] D'HEURLE, F. M.: Aluminum Films Deposited by Rf Sputtering. In: *Metallurgical Transactions* 1 (1970), Nr. 3, S. 725
- [190] ENTENBERG, A. ; LINDBERG, V. ; FLETCHER, K. ; GATESMAN, A. ; HORWATH, R. S.: Stress measurement in sputtered copper films on flexible polyimide substrates. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 5 (1987), S. 3373–3377
- [191] HOFFMAN, R. W.: Stresses in thin films: The relevance of grain boundaries and impurities. In: *Thin Solid Films* 34 (1976), Nr. 2, S. 185–190
- [192] MULLER, K. H.: Stress and Microstructure of Sputter-Deposited Thin-Films - Molecular-Dynamics Investigations. In: *Journal of Applied Physics* 62 (1987), Nr. 5, S. 1796–1799
- [193] PAUL, J. ; NISHIMATSU, T. ; KAWAZOE, Y. ; WAGHMARE, U. V.: Ferroelectric Phase Transitions in Ultrathin Films of BaTiO<sub>3</sub>. In: *Physical Review Letters* 99 (2007), Nr. 7, S. 077601–4
- [194] BARR, T. L. ; LIU, Y. L.: An X-ray photoelectron spectroscopy study of the valence band structure of indium oxides. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 50 (1989), S. 657–64
- [195] LUSVARDI, V. S. ; BARTEAU, M. A. ; CHEN, J. G. ; ENG, J. ; FRUHLBERGER, B. ; TEPLYAKOV, A.: An NEXAFS investigation of the reduction and reoxidation of TiO<sub>2</sub>(001). In: *Surface Science* 397 (1998), Nr. 1-3, S. 237–250
- [196] ARMSTRONG, B. H.: Spectrum Line Profiles - Voigt Function. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 1 (1967), S. 61
- [197] OKU, M. ; WAGATSUMA, K. ; KOHIKI, S.: Ti 2p and Ti 3p X-ray photoelectron spectra for TiO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub>. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 1 (1999), Nr. 23, S. 5327–5331
- [198] LIU, G. M. ; SCHULMEYER, T. ; THISSEN, A. ; KLEIN, A. ; JAEGERMANN, W.: In situ preparation and interface characterization of TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>S hetero-interface. In: *Applied Physics Letters* 82 (2003), Nr. 14, S. 2269–2271
- [199] MICHAELSON, H. B.: The work function of the elements and its periodicity. In: *Journal of Applied Physics* 48 (1977), Nr. 11, S. 4729–4733
- [200] COPEL, M. ; DUNCOMBE, P. R. ; NEUMAYER, D. A. ; SHAW, T. M. ; TROMP, R. M.: Metallization induced band bending of SrTiO<sub>3</sub>(100) and Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub>. In: *Applied Physics Letters* 70 (1997), Nr. 24, S. 3227–3229
- [201] RHODERICK, E. H. ; WILLIAMS, R. H. ; GRIMSDALE, R. (Hrsg.): *Monographs in Electrical and Electronic Engineering*. Bd. 19: *Metal-Semiconductor Contacts*. Clarendon Press, Oxford, 1988
- [202] ZAFAR, S. ; JONES, R. E. ; JIANG, B. ; WHITE, B. ; KAUSHIK, V. ; GILLESPIE, S.: The electronic conduction mechanism in barium strontium titanate thin films. In: *Applied Physics Letters* 73 (1998), Nr. 24, S. 3533–3535

- [203] FUJISAKI, Y. ; SHIMAMOTO, Y. ; MATSUI, Y.: Analysis of decomposed layer appearing on the surface of barium strontium titanate. In: *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* 38 (1999), Nr. 1AB, S. L52–L54
- [204] HUDSON, L. T. ; KURTZ, R. L. ; ROBEY, S. W. ; TEMPLE, D. ; STOCKBAUER, R. L.: Surface Core-Level Shifts of Barium Observed in Photoemission of Vacuum-Fractured BaTiO<sub>3</sub>(100). In: *Physical Review B* 47 (1993), Nr. 16, S. 10832–10838
- [205] BANIECKI, J. D. ; ISHII, M. ; SHIOGA, T. ; KURIHARA, K. ; MIYAHARA, S.: Surface core-level shifts of strontium observed in photoemission of barium strontium titanate thin films. In: *Applied Physics Letters* 89 (2006), Nr. 16, S. 162908
- [206] MUKHOPADHYAY, S. M. ; CHEN, T. C. S.: Surface Chemical-States of Barium-Titanate - Influence of Sample Processing. In: *Journal of Materials Research* 10 (1995), Nr. 6, S. 1502–1507
- [207] LI, X. L. ; CHEN, B. ; JING, H. Y. ; LU, H. B. ; ZHAO, B. R. ; MAI, Z. H. ; JIA, Q. J.: Experimental evidence of the 'dead layer' at Pt/BaTiO<sub>3</sub> interface. In: *Applied Physics Letters* 87 (2005), Nr. 22, S. 222905
- [208] CRACIUN, V. ; SINGH, R. K.: Characteristics of the surface layer of barium strontium titanate thin films deposited by laser ablation. In: *Applied Physics Letters* 76 (2000), Nr. 14, S. 1932–1934
- [209] ZIEGLER, C. ; FRANK, G. ; GOPEL, W.: Photoemission-Study of the Ba Core Levels in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>. In: *Zeitschrift Fur Physik B-Condensed Matter* 81 (1990), Nr. 3, S. 349–353
- [210] MEYER, H. M. ; HILL, D. M. ; WAGENER, T. J. ; GAO, Y. ; WEAVER, J. H. ; CAPONE, D. W. ; GORETTA, K. C.: Electronic-Structures of the YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> Surface and Its Modification by Sputtering and Adatoms of Ti and Cu. In: *Physical Review B* 38 (1988), Nr. 10, S. 6500–6512
- [211] FUKUDA, Y. ; NAGOSHI, M. ; SUZUKI, T. ; NAMBA, Y. ; SYONO, Y. ; TACHIKI, M.: Chemical states of Ba in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> studied by x-ray photoelectron spectroscopy. In: *Physical Review B* 39 (1989), Nr. 16, S. 11494
- [212] CHANG, C. C. ; HEGDE, M. S. ; WU, X. D. ; DUTTA, B. ; INAM, A. ; VENKATESAN, T. ; WILKENS, B. J. ; WACHTMAN, J. B.: Surface-Layers on Superconducting Y-Ba-Cu-O Films Studied with X-Ray Photoelectron-Spectroscopy. In: *Journal of Applied Physics* 67 (1990), Nr. 12, S. 7483–7487
- [213] STEINER, P. ; KINSINGER, V. ; SANDER, I. ; SIEGWART, B. ; HÜFNER, S. ; POLITIS, C.: Photoemission on the High-Tc Superconductors Y-Ba-Cu-O. In: *Zeitschrift Fur Physik B-Condensed Matter* 67 (1987), Nr. 1, S. 19–23
- [214] MIOT, C. ; HUSSON, E. ; PROUST, C. ; ERRE, R. ; COUTURES, J. P.: X-ray photoelectron spectroscopy characterization of barium titanate ceramics prepared by the citric route. Residual carbon study. In: *Journal of Materials Research* 12 (1997), Nr. 9, S. 2388–2392

- [215] MIOT, C. ; HUSSON, E. ; PROUST, C. ; ERRE, R. ; COUTURES, J. P.: Residual carbon evolution in BaTiO<sub>3</sub> ceramics studied by XPS after ion etching. In: *Journal of the European Ceramic Society* 18 (1998), Nr. 4, S. 339–343
- [216] HALDER, S. ; BOETTGER, U. ; SCHNELLER, T. ; WASER, R. ; BALDUS, O. ; JACOBS, P. ; WEHNER, M.: Laser annealing of BST thin films with reduced cracking at an elevated temperature. In: *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* 133 (2006), Nr. 1-3, S. 235–240
- [217] SOSULNIKOV, M. I. ; TETERIN, Y. A.: X-Ray Photoelectron Studies of Ca, Sr and Ba and Their Oxides and Carbonates. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 59 (1992), Nr. 2, S. 111–126
- [218] LOPEZ, L. L. ; PORTELLES, J. ; SIQUEIROS, J. M. ; HIRATA, G. A. ; MCKITTRICK, J.: Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thin films deposited by PLD on SiO<sub>2</sub>/Si RuO<sub>2</sub>/Si and Pt/Si electrodes. In: *Thin Solid Films* 373 (2000), Nr. 1-2, S. 49–52
- [219] AHN, K. H. ; KIM, S. S. ; BAIK, S.: Change of conduction mechanism by microstructural variation in Pt/(Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>/Pt film capacitors. In: *Journal of Applied Physics* 92 (2002), Nr. 1, S. 421–425
- [220] JIN, H. Z. ; ZHU, J. ; EHRHART, P. ; FITSILIS, F. ; JIA, C. L. ; REGNERY, S. ; URBAN, K. ; WASER, R.: An interfacial defect layer observed at (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>/Pt interface. In: *Thin Solid Films* 429 (2003), Nr. 1-2, S. 282–285
- [221] ARVEUX, E. *Unveröffentlichte Ergebnisse.*
- [222] MÖNCH, W.: Charge-Transfer from Chemical-Shifts at (110) Surfaces of III-V Compound Semiconductors. In: *Solid State Communications* 58 (1986), Nr. 3, S. 215–217
- [223] CHIANG, T. C. ; KAINDL, G. ; MANDEL, T.: Layer-Resolved Shifts of Photoemission and Auger-Spectra from Physisorbed Rare-Gas Multilayers. In: *Physical Review B* 33 (1986), Nr. 2, S. 695–711
- [224] CUMPSON, P. J. ; SEAH, M. P.: Elastic scattering corrections in AES and XPS .2. Estimating attenuation lengths and conditions required for their valid use in overlayer/substrate experiments. In: *Surface and Interface Analysis* 25 (1997), Nr. 6, S. 430–446
- [225] LI, H. C. ; SI, W. D. ; WEST, A. D. ; XI, X. X.: Thickness dependence of dielectric loss in SrTiO<sub>3</sub> thin films. In: *Applied Physics Letters* 73 (1998), Nr. 4, S. 464–466
- [226] BASCERI, C. ; STREIFFER, S. K. ; KINGON, A. I. ; WASER, R.: The dielectric response as a function of temperature and film thickness of fiber-textured (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> thin films grown by chemical vapor deposition. In: *Journal of Applied Physics* 82 (1997), Nr. 5, S. 2497–2504
- [227] ZHOU, C. ; NEWNS, D. M.: Intrinsic dead layer effect and the performance of ferroelectric thin film capacitors. In: *Journal of Applied Physics* 82 (1997), Nr. 6, S. 3081–3088

- [228] STENDEL, M. ; SPALDIN, N. A.: Origin of the dielectric dead layer in nanoscale capacitors. In: *Nature* 443 (2006), Nr. 7112, S. 679–682
- [229] KNAUSS, L. A. ; POND, J. M. ; HORWITZ, J. S. ; CHRISSEY, D. B. ; MUELLER, C. H. ; RANDOLPH, T.: The effect of annealing on the structure and dielectric properties of  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  ferroelectric thin films. In: *Applied Physics Letters* 69 (1996), Nr. 1, S. 25–27
- [230] CHANG, W. T. ; HORWITZ, J. S. ; CARTER, A. C. ; POND, J. M. ; KIRCHOFFER, S. W. ; GILMORE, C. M. ; CHRISSEY, D. B.: The effect of annealing on the microwave properties of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  thin films. In: *Applied Physics Letters* 74 (1999), Nr. 7, S. 1033–1035
- [231] XU, J. ; MENESKLOU, W. ; IVERS-TIFFEE, E.: Processing and properties of BST thin films for tunable microwave devices. In: *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004), Nr. 6, S. 1735–1739
- [232] BLACK, C. T. ; WELSER, J. J.: Electric-field penetration into metals: Consequences for high-dielectric-constant capacitors. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 46 (1999), Nr. 4, S. 776–780
- [233] NATORI, K. ; OTANI, D. ; SANO, N.: Thickness dependence of the effective dielectric constant in a thin film capacitor. In: *Applied Physics Letters* 73 (1998), Nr. 5, S. 632–634
- [234] SIRENKO, A. A. ; BERNHARD, C. ; GOLNIK, A. ; CLARK, A. M. ; HAO, J. H. ; SI, W. D. ; XI, X. X.: Soft-mode hardening in  $\text{SrTiO}_3$  thin films. In: *Nature* 404 (2000), Nr. 6776, S. 373–376
- [235] WERTHEIM, G. K.: Electronic structure of metal clusters. In: *Zeitschrift für Physik D* 12 (1989), S. 319–326
- [236] QIU, S. L. ; PAN, X. ; STRONGIN, M. ; CITRIN, P. H.: Photoemission of supported metal clusters: The problem of the support. In: *Physical Review B* 36 (1987), Nr. 2, S. 1292–1295
- [237] SÄUBERLICH, F.: *Oberflächen und Grenzflächen polykristalliner kathodenzerstäubter Zinkoxid-Dünnschichten*, TU Darmstadt, Diss., 2006
- [238] JUNQUERA, J. ; GHOSEZ, P.: Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films. In: *Nature* 422 (2003), Nr. 6931, S. 506–509
- [239] MEHTA, R. R. ; SILVERMAN, B. D. ; JACOBS, J. T.: Depolarization fields in thin ferroelectric films. In: *Journal of Applied Physics* 44 (1973), Nr. 8, S. 3379–3385
- [240] TAKAHASHI, R. ; GREPSTAD, J. K. ; TYBELL, T. ; MATSUMOTO, Y.: Photochemical switching of ultrathin  $\text{PbTiO}_3$  films. In: *Applied Physics Letters* 92 (2008), Nr. 11, S. 112901–3
- [241] STREIFFER, S. K. ; EASTMAN, J. A. ; FONG, D. D. ; THOMPSON, C. ; MUNKHOLM, A. ; RAMANA MURTY, M. V. ; AUCIELLO, O. ; BAI, G. R. ; STEPHENSON, G. B.: Observation of Nanoscale 180deg; Stripe Domains in Ferroelectric  $\text{PbTiO}_3$  Thin Films. In: *Physical Review Letters* 89 (2002), Nr. 6, S. 067601

- [242] HLINKA, J.: Switching a ferroelectric film by asphyxiation. In: *Physics* 2 (2009), S. 8
- [243] FONG, D. D. ; KOLPAK, A. M. ; EASTMAN, J. A. ; STREIFFER, S. K. ; FUOSS, P. H. ; STEPHENSON, G. B. ; THOMPSON, C. ; KIM, D. M. ; CHOI, K. J. ; EOM, C. B. ; GRINBERG, I. ; RAPPE, A. M.: Stabilization of Monodomain Polarization in Ultrathin PbTiO<sub>3</sub> Films. In: *Physical Review Letters* 96 (2006), Nr. 12, S. 127601–4
- [244] WIEDER, H. H.: Electrical Behavior of Barium Titanatge Single Crystals at Low Temperatures. In: *Physical Review* 99 (1955), Nr. 4, S. 1161
- [245] BANIECKI, J. D. *Persönliche Mitteilung*
- [246] WERTHEIM, G. K.: Anomalous Chemical-Shifts - Barium Compounds. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 34 (1984), Nr. 3, S. 309–312
- [247] TRISCONI, J. M.: Nanoscale Ferroelectrics. In: *FAME / 1st Winterschool - WP5 „New Architectures for Passive Electronics“*, 2007
- [248] KALININ, S. V. ; BONNELL, D. A.: Local potential and polarization screening on ferroelectric surfaces. In: *Physical Review B* 63 (2001), S. 125411
- [249] GASSMANN, J.: TU Darmstadt, Diplomarbeit (wird angefertigt).
- [250] BRAUN, F.: Ueber die Stromleitung durch Schwefelmetalle. In: *Pogg. Ann.* 153 (1874), S. 556
- [251] MOTT, N. F.: Note on the contact between a metal and an isulator or semiconductor. In: *Proceedings of Cambridge Philosophical Society* 34 (1938), S. 568–572
- [252] SCHOTTKY, W.: Zur Halbleitertheorie der Sperrschicht- und Spitzengleichrichter. In: *Zeitschrift für Physik* 113 (1939), S. 367
- [253] ARIZUMI, T. ; HIROSE, M.: Transport Properties of Metal-Silicon Schottky Barriers. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 8 (1969), Nr. 6, S. 749
- [254] MISSOUS, M. ; RHODERICK, E. H. ; SINGER, K. E.: Thermal-Stability of Epitaxial Al-GaAs Schottky Barriers Prepared by Molecular-Beam Epitaxy. In: *Journal of Applied Physics* 59 (1986), Nr. 9, S. 3189–3195
- [255] GOODMAN, A. M.: Metal—Semiconductor Barrier Height Measurement by the Differential Capacitance Method—One Carrier System. In: *Journal of Applied Physics* 34 (1963), Nr. 2, S. 329–338
- [256] CROWELL, C. R. ; SZE, S. M.: Current Transport in Metal-Semiconductor Barriers. In: *Solid-State Electronics* 9 (1966), Nr. 11-1, S. 1035
- [257] ANDERSON, C. L. ; CROWELL, C. R. ; KAO, T. W.: Effects of Thermal Excitation and Quantum-Mechanical Transmission on Photo-Threshold Determination of Schottky-Barrier Height. In: *Solid-State Electronics* 18 (1975), Nr. 7-8, S. 705–713

- [258] CROWELL, C. R. ; SZE, S. M. ; SPITZER, W. G.: Equality of Temperature Dependence of Gold-Silicon Surface Barrier + Silicon Energy Gap in Au N-Type Si Diodes (Photoemission Threshold Analysis 100-370 Degrees K E). In: *Applied Physics Letters* 4 (1964), Nr. 5, S. 91
- [259] *See, e.g., the Conference Records of the International Conference on Physics and Chemistry of Semiconductor Interfaces (PCSI) (unpublished)*
- [260] DIETZ, G. W. ; ANTPOHLER, W. ; KLEE, M. ; WASER, R.: Electrode Influence on the Charge-Transport through SrTiO<sub>3</sub> Thin-Films. In: *Journal of Applied Physics* 78 (1995), Nr. 10, S. 6113–6121
- [261] CHANG, S. T. ; LEE, J. M.: Electrical conduction mechanism in high-dielectric-constant (Ba<sub>0.5</sub>,Sr<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> thin films. In: *Applied Physics Letters* 80 (2002), Nr. 4, S. 655–657
- [262] LIN, Y. B. ; LEE, J. Y. M.: The temperature dependence of the conduction current in Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thin-film capacitors for memory device applications. In: *Journal of Applied Physics* 87 (2000), Nr. 4, S. 1841–1843
- [263] AHN, K. H. ; BAIK, S. ; KIM, S. S.: Significant suppression of leakage current in (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> thin films by Ni or Mn doping. In: *Journal of Applied Physics* 92 (2002), Nr. 5, S. 2651–2654
- [264] DIETZ, G. W. ; SCHUMACHER, M. ; WASER, R. ; STREIFFER, S. K. ; BASCERI, C. ; KINGON, A. I.: Leakage currents in Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub> thin films for ultrahigh-density dynamic random access memories. In: *Journal of Applied Physics* 82 (1997), Nr. 5, S. 2359–2364
- [265] GOPALAN, S. ; BALU, V. ; LEE, J. H. ; HEE-HAN, J. ; LEE, J. C.: Study of the electronic conduction mechanism in Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> thin films with Ir and Pt electrodes. In: *Applied Physics Letters* 77 (2000), Nr. 10, S. 1526–1528
- [266] LIEDTKE, R. ; GROSSMANN, M. ; WASER, R.: Capacitance and admittance spectroscopy analysis of hydrogen-degraded Pt/(Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>/Pt thin-film capacitors. In: *Applied Physics Letters* 77 (2000), Nr. 13, S. 2045–2047
- [267] CRAMER, N. ; MAHMUD, A. ; KALKUR, T. S.: Effect of annealing on leakage current in Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> and Ba<sub>0.96</sub>Ca<sub>0.04</sub>Ti<sub>0.84</sub>Zr<sub>0.16</sub>O<sub>3</sub> thin films with Pt electrodes. In: *Applied Physics Letters* 87 (2005), Nr. 3, S. 32903
- [268] WANG, D. Y.: Electric and Dielectric-Properties of Barium-Titanate Schottky-Barrier Diodes. In: *Journal of the American Ceramic Society* 77 (1994), Nr. 4, S. 897–910
- [269] LI, J. T. ; DONG, X. L.: Effect of post-annealing on leakage currents of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> thin film prepared by pulsed laser deposition. In: *Materials Letters* 59 (2005), Nr. 23, S. 2863–2866
- [270] ABE, K. ; KOMATSU, S.: Epitaxial-Growth of SrTiO<sub>3</sub> Films on Pt Electrodes and Their Electrical-Properties. In: *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes and Review Papers* 31 (1992), Nr. 9B, S. 2985–2988

- [271] FUKUDA, Y. ; NUMATA, K. ; AOKI, K. ; NISHIMURA, A. ; FUJIHASHI, G. ; OKAMURA, S. ; ANDO, S. ; TSUKAMOTO, T.: Effects of postannealing in oxygen ambient on leakage properties of (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> thin-film capacitors. In: *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* 37 (1998), Nr. 4B, S. L453–L455
- [272] HWANG, C. S. ; LEE, B. T. ; KANG, C. S. ; KIM, J. W. ; LEE, K. H. ; CHO, H. J. ; HORII, H. ; KIM, W. D. ; LEE, S. I. ; ROH, Y. B. ; LEE, M. Y.: A comparative study on the electrical conduction mechanisms of (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> thin films on Pt and IrO<sub>2</sub> electrodes. In: *Journal of Applied Physics* 83 (1998), Nr. 7, S. 3703–3713
- [273] HWANG, C. S. ; LEE, B. T. ; KANG, C. S. ; LEE, K. H. ; CHO, H. J. ; HIDEKI, H. ; KIM, W. D. ; LEE, S. I. ; LEE, M. Y.: Depletion layer thickness and Schottky type carrier injection at the interface between Pt electrodes and (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> thin films. In: *Journal of Applied Physics* 85 (1999), Nr. 1, S. 287–295
- [274] CHUNG, Y. W. ; WEISSBARD, W. B.: Surface Spectroscopy Studies of the SrTiO<sub>3</sub> (100) Surface and the Platinum-SrTiO<sub>3</sub> (100) Interface. In: *Physical Review B* 20 (1979), Nr. 8, S. 3456–3461
- [275] RAO, F. Y. ; KIM, M. Y. ; FREEMAN, A. J. ; TANG, S. P. ; ANTHONY, M.: Structural and electronic properties of transition-metal/BaTiO<sub>3</sub>(001) interfaces. In: *Physical Review B* 55 (1997), Nr. 20, S. 13953–13960
- [276] SHIMIZU, T. ; GOTOH, N. ; SHINOZAKI, N. ; OKUSHI, H.: The properties of Schottky junctions on Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> (001). In: *Applied Surface Science* 117 (1997), S. 400–405
- [277] SHIMIZU, T. ; USUI, Y. ; NAKAGAWA, T. ; OKUSHI, H.: Crystallographic orientation dependence of the Schottky properties of Au/SrTiO<sub>3</sub> junctions. In: *Journal of Electroceramics* 4 (2000), Nr. 2-3, S. 299–303
- [278] NEVILLE, R. C. ; MEAD, C. A.: Surface Barrier Energies on Strontium-Titanate. In: *Journal of Applied Physics* 43 (1972), Nr. 11, S. 4657
- [279] JEON, M. S. ; CHOI, D. K.: Influences of the (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>-modified RuO<sub>2</sub> interface on the dielectric constant and current-voltage characteristics. In: *Journal of Vacuum Science and Technology B* 15 (1997), Nr. 4, S. 928–934
- [280] DAWBER, M. ; RABE, K. M. ; SCOTT, J. F.: Physics of thin-film ferroelectric oxides. In: *Reviews of Modern Physics* 77 (2005), Nr. 4, S. 1083–1130
- [281] DAWBER, M. ; SCOTT, J. F. ; HARTMANN, A. J.: Effect of donor and acceptor dopants on Schottky barrier heights and vacancy concentrations in barium strontium titanate. In: *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001), Nr. 10-11, S. 1633–1636
- [282] CONARD, T. ; ROUSSEAU, A. C. ; YU, L. M. ; GHIJSEN, J. ; SPORKEN, R. ; CAUDANO, R. ; JOHNSON, R. L.: Electron spectroscopy study of the Cu/SrTiO<sub>3</sub>(100) interface. In: *Surface Science* 359 (1996), Nr. 1-3, S. 82–92

- [283] HILL, D. M. ; MEYER, H. M. ; WEAVER, J. H.: Y, Ba, Cu, and Ti Interface Reactions with SrTiO<sub>3</sub> (100) Surfaces. In: *Journal of Applied Physics* 65 (1989), Nr. 12, S. 4943–4950
- [284] PETERS, K. CRYSTEC GMBH. *Persönliche Mitteilung*
- [285] ROZHDESTVENSKAYA, M. V. ; SHEFTEL, I. T. ; STOGOVA, V. A. ; KOZYREVA, M. S. ; KRAYUKHINA, E. K.: Electrical and Optical Properties of Semiconducting Strontium Titanate Single Crystals. In: *Soviet Physics Solid State, Ussr* 12 (1970), Nr. 3, S. 674
- [286] FREDERIKSE, H. P. R. ; HOSLER, W. R.: Hall Mobility in SrTiO<sub>3</sub>. In: *Physical Review* 161 (1967), S. 822–827
- [287] HENRICH, V. E. ; DRESSELHAUS, G. ; ZEIGER, H. J.: Surface defects and the electronic structure of SrTiO<sub>3</sub> surfaces. In: *Physical Review B* 17 (1978), Nr. 12, S. 4908
- [288] COURTHS, R.: Valence Band Ups Spectra and Partial P-Density and D-Density of States in SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub> and LiNbO<sub>3</sub>. In: *Ferroelectrics* 26 (1980), Nr. 1-4, S. 749–752
- [289] THISSEN, A.: *Untersuchung der geometrischen und elektronischen Struktur ultradünner Kalium- und Natriumschichten auf SrTiO<sub>3</sub>(001)-Oberflächen mit Photoelektronenspektroskopie*, Universität Duisburg, Diss., 2000
- [290] YEH, J. J. ; LINDAU, I.: Subshell photoionization cross sections. In: *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 32 (1985), Nr. 1, S. 2
- [291] GÖPEL, W. ; ROCKER, G. ; FEIERABEND, R.: Intrinsic defects of TiO<sub>2</sub>(110): Interaction with chemisorbed O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, and CO<sub>2</sub>. In: *Physical Review B* 28 (1983), Nr. 6, S. 3427–3438
- [292] SCHAFRANEK, R. ; KLEIN, A.: In situ photoemission study of the contact formation of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> with Cu and Au. In: *Solid State Ionics* 177 (2006), S. 1659
- [293] WEAST, R. C. (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 65th edition*. Boca Raton : CRC Press, 1984
- [294] MCGILP, J. F.: On predicting the chemical reactivity of metal-semiconductor interfaces. In: *Journal of Physics C* 17 (1984), S. 2249–2254
- [295] SPICER, W. E. ; CHYE, P. W. ; SKEATH, P. R. ; SU, C. Y. ; LINDAU, I.: New and unified model for Schottky barrier and III-V insulator interface states formation. In: *Journal of Vacuum Science and Technology* 16 (1979), Nr. 5, S. 1422–1433
- [296] KLEIN, A. ; PETTENKOFER, C. ; JAEGERMANN, W. ; CHASSE, T. ; HORN, K. ; LUX-STEINER, M. C. ; BUCHER, E.: Interface reaction of Pt on p-WSe<sub>2</sub>(0001) surfaces. In: *Surface Science Letters* 264 (1992), S. L193–L199

- [297] SCHÖMANN, S. ; SCHMIDT, K. ; PEISERT, H. ; CHASSE, T. ; HORN, K.: Electronic and surfactant effects of As interlayers at Ag/InP(110) interfaces. In: *Surface Science* 352-354 (1996), S. 855–860
- [298] NIESSEN, A. K. ; DEBOER, F. R. ; BOOM, R. ; DECHATEL, P. F. ; MATTENS, W. C. M. ; MIEDEMA, A. R.: Model predictions for the enthalpy of formation of transition metal alloys II. In: *CALPHAD* 7 (1983), Nr. 1, S. 51–70
- [299] BAHL, M. K. ; TSAI, S. C. ; CHUNG, Y. W.: Auger and Photoemission Investigations of the Platinum-SrTiO<sub>3</sub>(100) Interface - Relaxation and Chemical-Shift Effects. In: *Physical Review B* 21 (1980), Nr. 4, S. 1344–1348
- [300] PARMIGIANI, F. ; KAY, E. ; BAGUS, P. S.: Anomalous oxidation of platinum clusters studied by X-Ray photoelectron spectroscopy. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 50 (1990), S. 39–46
- [301] SCHLAF, R. ; KLEIN, A. ; PETTENKOFER, C. ; JAEGERMANN, W.: Laterally inhomogeneous surface potential distribution and photovoltage at clustered In/WSe<sub>2</sub> (0001) interfaces. In: *Physical Review B* 48 (1993), Nr. 19, S. 14242–14252
- [302] KLEIN, A. ; PETTENKOFER, C. ; JAEGERMANN, W. ; LUX-STEINER, M. C. ; BUCHER, E.: A photoemission study of the barrier and transport properties of the interfaces of Au and Cu with WSe<sub>2</sub>(0001)-surfaces. In: *Surface Science* 321 (1994), S. 19–31
- [303] MEYER, R. ; WASER, R. ; HELMBOLD, J. ; BORCHARDT, G.: Observation of Vacancy Defect Migration in the Cation Sublattice of Complex Oxides by O<sup>18</sup> Tracer Experiments. In: *Physical Review Letters* 90 (2003), Nr. 10, S. 105901
- [304] TRISCONE, J. M. *Persönliche Mitteilung*
- [305] TUNG, R. T.: Schottky barrier height-do we really understand what we measure? In: *Journal of Vacuum Science and Technology B* 11 (1993), Nr. 4, S. 1546–1552
- [306] ROBERTSON, J.: Energy levels of point defects in SrTiO<sub>3</sub> and related oxides. In: *Journal of Applied Physics* 93 (2003), Nr. 2, S. 1054
- [307] CARRASCO, J. ; ILLAS, F. ; LOPEZ, N. ; KOTOMIN, E. A. ; ZHUKOVSKII, Y. F. ; EVARESTOV, R. A. ; MASTRIKOV, Y. A. ; PISKUNOV, S. ; MAIER, J.: First-principles calculations of the atomic and electronic structure of F centers in the bulk and on the (001) surface of SrTiO<sub>3</sub>. In: *Physical Review B* 73 (2006), Nr. 6, S. 064106
- [308] KÖRBER, C. ; HARVEY, S. P. ; MASON, T. O. ; KLEIN, A.: Barrier Heights at the SnO<sub>2</sub>/Pt Interface: In-situ Photoemission and Electrical Properties. In: *Surface Science* 602 (2008), S. 3246–3252
- [309] GLASSFORD, K. M. ; CHELIKOWSKY, J. R.: Electronic and structural properties of RuO<sub>2</sub>. In: *Physical Review B* 47 (1993), Nr. 4, S. 1732
- [310] SCOTT, J. F.: *Ferroelectric memories*. Heidelberg : Springer Verlag, 2000

- [311] ANGADI, M. ; AUCIELLO, O. ; KRAUSS, A. R. ; GUNDEL, H. W.: The role of electrode material and polarization fatigue on electron emission from ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  cathodes. In: *Applied Physics Letters* 77 (2000), Nr. 17, S. 2659–2661
- [312] MASUDA, Y. ; NOZAKA, T.: The influence of various upper electrodes on fatigue properties of perovskite  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  thin films. In: *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes and Review Papers* 42 (2003), Nr. 9B, S. 5941–5946
- [313] RIGA, J. ; TENRET, N. ; L, C. ; PIREAUX, J. J. ; CAUDANO, R. ; VERBIST, J. J. ; GOBILLON, Y.: Electronic Structure of Rutile Oxides  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$  and  $\text{IrO}_2$  Studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy. In: *Physica Scripta* 16 (1977), Nr. 5-6, S. 351–354
- [314] NIEUWENHUYS, B. E. ; BOUWMAN, R. ; SACTLER, W. M. H.: The changes in work function of group Ib and VIII metals on xenon adsorption, determined by field electron and photoelectron emission. In: *Thin Solid Films* 21 (1974), Nr. 1, S. 51–58
- [315] HARTMANN, A. J. ; NELSON, M. ; LAMB, R. N. ; WATANABE, K. ; SCOTT, J. F.: Ruthenium oxide and strontium ruthenate electrodes for ferroelectric thin-films capacitors. In: *Applied Physics a-Materials Science and Processing* 70 (2000), Nr. 2, S. 239–242
- [316] DONIACH, S. ; SUNJIC, M.: Many-electron singularity in X-Ray photoemission and X-Ray line spectra from metals. In: *Journal of Physics* C3 (1970), S. 285–291
- [317] SCOTT, J. F.: Device physics of ferroelectric thin-film memories. In: *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes and Review Papers* 38 (1999), Nr. 4B, S. 2272–2274
- [318] ALSHAREEF, H. N. ; KINGON, A. I. ; CHEN, X. ; BELLUR, K. R. ; AUCIELLO, O.: Contribution of Electrodes and Microstructures to the Electrical-Properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  Thin-Film Capacitors. In: *Journal of Materials Research* 9 (1994), Nr. 11, S. 2968–2975
- [319] LARSEN, P. K. ; DORMANS, G. J. M. ; TAYLOR, D. J. ; VANVELDHOVEN, P. J.: Ferroelectric Properties and Fatigue of  $\text{PbZr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49}\text{O}_3$  Thin-Films of Varying Thickness - Blocking Layer Model. In: *Journal of Applied Physics* 76 (1994), Nr. 4, S. 2405–2413
- [320] MOULSON, A. J. ; HERBERT, J. M.: *Electroceramics: Materials, Properties, Applications, 2nd Edition*. New York : John Wiley and Sons, 2003
- [321] VENDIK, O. G. ; HOLLMANN, E. K. ; KOZYREV, A. B. ; PRUDAN, A. M.: Ferroelectric tuning of planar and bulk microwave devices. In: *Journal of Superconductivity* 12 (1999), Nr. 2, S. 325–338
- [322] FUJII, T. ; KAWASAKI, M. ; SAWA, A. ; AKOH, H. ; KAWAZOE, Y. ; TOKURA, Y.: Hysteretic current–voltage characteristics and resistance switching at an epitaxial oxide Schottky junction  $\text{SrRuO}_3/\text{SrTi}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_3$ . In: *Applied Physics Letters* 86 (2005), Nr. 1, S. 012107–3

- [323] JEON, S. H. ; PARK, B. H. ; LEE, J. ; LEE, B. ; HAN, S.: First-principles modeling of resistance switching in perovskite oxide material. In: *Applied Physics Letters* 89 (2006), Nr. 4, S. 042904
- [324] SAWA, A.: Resistive switching in transition metal oxides. In: *Materials Today* 11 (2008), Nr. 6, S. 28–36



## Herzlichen Dank an...

- **Prof. Dr. Andreas Klein** für die ausgezeichnete Betreuung und den profunden Sachverstand bei der Untersuchung von Halbleitergrenzflächen.
- **Prof. Dr. Wolfram Jaegermann** für das zur Verfügung stellen der exzellenten UHV-Apparaturen.
- **Prof. Dr. Lambert Alff** für die Übernahme des Zweitgutachtens.
- **Prof. Dr. Rolf Jakoby** für die Gründung des Graduiertenkollegs *Steuerbare integrierbare Komponenten der Mikrowellentechnik und Optik* wie auch zusammen mit:
- **Dr. Andre Giere, Dr. Patrick Scheele, Yuliang Zheng** für die fruchtbare Kooperation innerhalb von TICMO.
- **Shunyi Li, Christoph Körber, André Wachau und Dr. Frank Säuberlich** für die gute Zusammenarbeit am DAISY-MAT.
- **Dr. Mario Maglione, Dr. Sandrine Payan und Emanuel Arveux** für die freundlich Aufnahme in Bordeaux und die Kooperation im Rahmen von FAME.
- **Dr. Thorsten Enz und Dr. Joachim Brötz** für die Röntgenmessungen.
- **Dr. Adam G. Balogh** für die RBS-Messungen.
- **Judith Schaffner** für die Unterstützung bei der RuO<sub>2</sub>-Deposition.
- **Dr. Thomas Mayer und Dr. Torsten Granzow** für wertvolle Diskussionen.
- **Marga Lang** für Ihre nicht enden wollende Hilfsbereitschaft.
- **meine Freundin Miriam** für Ihre Geduld in der Zeit des Zusammenschreibens.
- **meine Familie.**
- alle namentlich nicht genannten, die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben.



## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name: Robert Schafranek  
Geburtsdatum: 14.04.1977  
Geburtsort: Peiskretscham (Schlesien / Polen)

### Schulische Ausbildung und Wehrdienst

1983 - 1987 Grundschule: Erich-Kästner-Schule in Darmstadt  
1987 - 1989 Förderstufe: Erich-Kästner-Schule in Darmstadt  
1989 - 1996 Gymnasium: Eleonorenschule in Darmstadt  
07/1996 - 06/1998 Sportsoldat in der Sportfördergruppe der Bundeswehr in Warendorf bzw. ab 06/1997 in Berlin

### Studium

10/1998 - 05/2004 Studium der Materialwissenschaft an der Technischen Universität Darmstadt  
09/2001 - 07/2002 Auslandsaufenthalt an der *Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux*  
10/2003 - 04/2004 Diplomarbeit in der Fachgruppe Oberflächenforschung mit dem Thema *Volumen und Oberflächeneigenschaften dünner  $InO_xN_y$ - und  $SnO_xN_y$ -Schichten* unter Betreuung von Priv.-Doz. Dr. A. Klein  
05/2004 Abschluss: Dipl.-Ing Materialwissenschaft

### Promotion

seit 06/2004 Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Fachgruppe Oberflächenforschung an der TU Darmstadt  
seit 06/2004 Promotion im Fachgebiet Oberflächenforschung mit dem Thema *Kathodenzerstäubte  $(Ba,Sr)TiO_3$ -Dünnschichten für steuerbare Mikrowellenkomponenten – Material-, Bauteil- und Grenzflächeneigenschaften* unter Betreuung von Prof. Dr. A. Klein



# Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

## Veröffentlichungen

Schafranek, R. ; Giere, A. ; Balogh, A. G. ; Enz, T. ; Zheng, Y. ; Scheele, P. ; Jakoby, R. ; Klein, A.: Influence of sputter deposition parameters on the properties of tunable barium strontium titanate thin films for microwave applications. In: *Journal of the European Ceramic Society*, Nr. 29 (2009), S. 1433-1442

Schafranek, R. ; Schaffner, J. ; Klein, A.: In-situ-Photoelectron study of the (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>/RuO<sub>2</sub> contact formation. Wird veröffentlicht in in: *Journal of the European Ceramic Society*, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2009.05.009

Jatta, S ; Haberle, K. ; Klein, A. ; Schafranek, R. ; Koegel, B. ; Meissner , P. : Deposition of Dielectric Films with Inductively Coupled Plasma-CVD in Dependence on Pressure and Two RF-Power-Sources. Wird veröffentlicht in *Plasma Processes and Polymers*, doi:10.1002/ppap.200931405

Klein, A. ; Körber, C. ; Wachau, A. ; Säuberlich, F. ; Gassenbauer, Y. ; Schafranek, R. ; Harvey, S.P. ; Mason, T.O.: Surface Potentials of Magnetron Sputtered Transparent Conducting Oxides. Wird veröffentlicht in: *Thin Solid Films*, doi:10.1016/j.tsf.2009.05.057

Klein, A. ; Körber, C. ; Wachau, A. ; Schafranek, R. ; Säuberlich, F. ; Gassenbauer, Y. ; Rao, G. V.: Surface Properties of Polycrystalline Transparent Conducting Oxides. Eingereicht in: *Materials Research Society Symposium Proceedings*

Schafranek, R. ; Payan, S. ; Maglione, M. ; Klein, A.: Barrier height at (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>/Pt interfaces studied by photoemission. In: *Physical Review B*, Nr. 77 (2008), S. 195310

Giere, A. ; Schafranek, R. ; Zheng, Y. ; Maune, H. ; Sazegar, M. ; Jakoby, R. ; Klein, A.: Characterization of acoustic effects in ferroelectric thin-films for microwave components. In: *Frequenz*, Nr. 62 (2008), S. 52-56

Schafranek, R. ; Klein, A.: In situ photoemission study of the contact formation of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> with Cu and Au. In: *Solid State Ionics*, Nr. 177 (2006), S. 1659-1664

Gassenbauer, Y. ; Schafranek, R. ; Klein, A. ; Zafeiratos, S. ; Hävecker, M. ; Knop-Gericke, A. ; Schlögl, R.: Surface states, surface potentials, and segregation at surfaces of tin-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: *Physical Review B*, Nr. 73 (2006), S. 245312

Gassenbauer, Y. ; Schafranek, R. ; Klein, A. ; Zafeiratos, S. ; Hävecker, M. ; Knop-Gericke, A. ; Schlögl, R.: Surface potential changes of semiconducting oxides monitored by high-pressure photoelectron spectroscopy: Importance of electron concentration at the surface. In: *Solid State Ionics*, Nr. 177 (2006), S. 3123-3127

Harvey, S. P. ; Mason, T. O. ; Gassenbauer, Y. ; Schafranek, R. ; Klein, A.: Surface versus bulk electronic/defect structures of transparent conducting oxides: I. Indium oxide and ITO. In: *Journal of Physics D-Applied Physics*, Nr. 39 (2006), S. 3959-3968

Scheiba, F. ; Scholz, M. ; Cao, L. ; Schafranek, R. ; Roth, C. ; Cremers, C. ; Qiu, X. ; Stimming, U. ; Fuess, H.: On the suitability of hydrous ruthenium oxide supports to enhance intrinsic proton conductivity in DMFC anodes. In: *Fuel Cells*, Nr. 6 (2006), S. 439-446

## Konferenzbeiträge

### **ELECTROCERAMICS XI International Conference on Electroceramics Manchester (Großbritannien), 31.08-04.09.2008**

*Chemical and electronic properties of BaTiO<sub>3</sub> thin films studied insitu by photoelectron spectroscopy*

E. Arveux, R. Schafranek, S. Payan, M. Maglione, A. Klein

*Interfaces of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> thin films studied by photoelectron spectroscopy*

R. Schafranek, S. Payan, E. Arveux, S. Li, M. Maglione, A. Klein

**International Symposium on Integrated Functionalities 2007  
Bordeaux (Frankreich), 08-11.05.2007**

*In-situ photoemission studies of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> interfaces*

A. Klein, R. Schafranek, E. Arveux, S. Payan, M. Maglione

**1<sup>st</sup> International Symposium on Transparent Conducting Oxides  
Hersonnissos (Kreta), 23.-26.10.2006**

*Surface Properties of TCOs: What can be learned from photoelectron spectroscopy*

A. Klein, F. Säuberlich, Y. Gassenbauer, C. Körber, G. V. Rao, J. A. Sans, R. Schafranek, S.P. Harvey, T.O. Mason, S. Zafeiratos, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl

**ELECTROCERAMICS X International Conference on Electroceramics  
Toledo (Spanien), 18-22.06.2006**

*In situ photoelectron study of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>/Pt interfaces*

R. Schafranek, A. Klein, S. Payan, M. Maglione

**E-MRS IUMRS ICEM 2006 Spring Meeting  
Nizza (Frankreich) 29.05.–02.06.2006**

*In situ photoelectron study of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>/Pt interfaces*

R. Schafranek, A. Klein, S. Payan, M. Maglione

*Work Functions and Ionization Potentials of Transparent Conducting Oxides*

F. Säuberlich, G. Venkata Rao, J.A. Sans, R. Schafranek, Y. Gassenbauer, A. Klein, S.P. Harvey, T.O. Mason

*Influence of surface states on surface properties of tin-doped indium oxide surfaces*

Y. Gassenbauer, R. Schafranek, A. Klein, S. Zafeiratos, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl

**20<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference  
Barcelona (Spanien), 06.–10.06.2005**

*Interfaces of (Zn,Mg)O in CIGS thin film solar cells*

A. Klein, F. Säuberlich, G.V. Rao, R. Schafranek, J.A. Sans, R. Kniese, W. Witte, M. Powalla

**Materias Research Society - MRS Spring Meeting 2006****San Francisco (USA), 17.-21.04.2006***Surface states and segregation of tin on tin-doped indium oxide surfaces*Y. Gassenbauer, R. Schafranek, A. Klein, S. Zafeiratos, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl**15<sup>th</sup> International Conference of Solid State Ionics****Baden Baden, 17.-22.07.2005***in-situ photoemission study of the contact formation of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> with Cu and Au*

R. Schafranek, A. Klein

**ForschungsVerbund Sonnenenergie Workshop:****TCO für Dünnschichtsolarzellen und andere Anwendungen III****Freyburg / Unstrut, 10.–12.04.2005***In-situ-Untersuchungen an TCO-Oberflächen und -Grenzflächen*A. Klein, F. Säuberlich, R. Schafranek, C. Körber, J.A. Sans**16<sup>th</sup> International Vacuum Congress****Venedig (Italien), 28.05.–02.06.2004***Chemical and electronic properties of transparent conducting oxide surfaces and interfaces*A. Klein, F. Säuberlich, Y. Gassenbauer, F. Rüggeberg, R. Schafranek

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, den 09.03.2009