



TECHNISCHE UNIVERSITÄT  
BERGAKADEMIE FREIBERG

Die Ressourcenuniversität. Seit 1765.

# Charakterisierung von funktionellen Metalloxidgrenzflächen mittels Röntgenmethoden und Elektronenmikroskopie

Von der Fakultät für Chemie und Physik  
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von **Florian Hanzig**

geboren am 24. Mai 1986 in Werdau

**Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Dirk C. Meyer**  
**Prof. Dr. habil. David Rafaja**

**Tag der Verleihung: Freiberg, den 30. Juni 2017**



---

## Kurzdarstellung

Grenzflächen von Übergangsmetalloxiden in Halbleiterbauelementen bestimmen die Funktionalität auf vielfältige Art und Weise. In dieser Arbeit werden die  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ |Metall- (Metall = Al, Ti, Pt), die TiN| $\text{TiO}_2$ - und die Si| $\text{SrTiO}_3$ -Grenzfläche mittels röntgenographischer Methoden sowie der Transmissionselektronenmikroskopie hinsichtlich ihrer Defektchemie, kristallographischen Anpassung und thermischen Stabilität untersucht. Die lokale elektronische Analyse der  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ |Ti- sowie  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ |Al-Grenzfläche zeigt die Ausbildung eines Sauerstoffleerstellengradienten im  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  durch die Oxidation der unedlen Elektrode. Der elektrische Widerstand dieser beiden Metall-Isolator-Metall-(MIM)-Stapel mit Pt-Bodenelektrode kann reversibel geschaltet werden. Diese experimentellen Befunde lassen sich direkt miteinander verknüpfen, da an der  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ |Pt-Grenzfläche weder eine Redoxreaktion stattfindet, noch im Pt| $\text{Nb}_2\text{O}_5$ |Pt-Stapel der Widerstand geschaltet werden kann. MIM-Stapel bestehend aus TiN,  $\text{TiO}_2$  und Au weisen zwar Schaltverhalten des elektrischen Widerstandes auf, lassen aber keine Abweichung der Stöchiometrie im Transmissionselektronenmikroskop erkennen. Die strukturellen Betrachtungen der TiN| $\text{TiO}_2$ -Grenzfläche verdeutlichen, dass bei der Heteroepitaxie das Aufwachsen der thermodynamisch stabileren  $\text{TiO}_2$ -Modifikation unterdrückt wird, insofern das Substrat eine geeignete kristallographische Orientierung aufweist. So kristallisiert Anatas, eher als Rutil, auf der (001)-Oberfläche des TiN mit einer festen Orientierungsbeziehung. Die thermische Stabilität der Si| $\text{SrTiO}_3$ -Grenzfläche hängt hingegen stark von der Kationenstöchiometrie des ternären Perowskites ab. Für die Kristallisation der amorphen  $\text{SrTiO}_3$ -Dünnschichten ergibt sich eine Korrelation zwischen der Einsatztemperatur und der Schichtabscheidemethode.

## Abstract

Interfaces of transition metal oxides in semiconductor devices determine their functionalities in a variety of ways. In this work  $\text{Nb}_2\text{O}_5|\text{metal}$ - (metal = Al, Ti, Pt),  $\text{TiN}|\text{TiO}_2$ - and  $\text{Si}|\text{SrTiO}_3$ -interfaces are investigated by means of X-ray-based methods and transmission electron microscopy with respect to their defect chemistry, crystallographic orientation and thermal stability. From local electronic analysis of the  $\text{Nb}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ - as well as  $\text{Nb}_2\text{O}_5|\text{Al}$ -interface the formation of an oxygen vacancy gradient in the  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  caused by an oxidation of the ignoble electrode can be inferred. The electrical resistance of both types of metal-insulator-metal-(MIM)-stacks, containing a Pt bottom electrode, can be switched reversibly. These experimental findings are directly linked to each other, since at the  $\text{Nb}_2\text{O}_5|\text{Pt}$ -interface no redox reaction based oxygen redistribution takes place and the  $\text{Pt}|\text{Nb}_2\text{O}_5|\text{Pt}$ -stack reveals no switching behavior. Using MIM-stacks consisting of  $\text{TiN}$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Au}$  switching the electrical resistance is possible, but no stoichiometric deviation was observed in the transmission electron microscope. Structural considerations at the  $\text{TiN}|\text{TiO}_2$ -interface clarify that hetero-epitaxy can suppress the growth of the thermodynamically stable  $\text{TiO}_2$ -modification due to suitable crystallographic orientation of the  $\text{TiN}$ -substrate. Thus, anatase, rather than rutile, crystallizes on the (001)- $\text{TiN}$ -surface with a fixed structural coherency. The thermal stability of the  $\text{Si}|\text{SrTiO}_3$ -interface strongly depends on the cation stoichiometry of the ternary perovskite. Therefore, crystallization onset temperature correlates to the specific technique of thin film deposition.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Materialsysteme</b>	<b>9</b>
2.1	Binäres Phasendiagramm Nb–O . . . . .	9
2.2	Binäres Phasendiagramm Ti–O . . . . .	9
2.3	Quasibinäres Phasendiagramm SrO–TiO <sub>2</sub> . . . . .	12
2.4	Funktionelle Defekte in Oxiden . . . . .	13
<b>3</b>	<b>Oxide im Kontakt zu Metall und Halbleiter</b>	<b>17</b>
3.1	Ladungstransport in Metall-Isolator-Metall-Stapeln . . . . .	17
3.2	Reaktionen an der Grenzfläche . . . . .	22
3.3	Strukturelle Etablierung des Kontaktes bei der Schichtherstellung . . . . .	24
<b>4</b>	<b>Synthese</b>	<b>27</b>
4.1	Verdampfung . . . . .	27
4.2	Kathodenzerstäubung . . . . .	31
4.3	Atomlagenabscheidung . . . . .	33
<b>5</b>	<b>Charakterisierung</b>	<b>35</b>
5.1	Röntgenmethoden . . . . .	35
5.2	Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	44
5.2.1	Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) . . . . .	45
5.2.2	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) . . . . .	52
5.2.3	Datenverarbeitung . . . . .	55
5.2.4	Einfluss verschiedener TEM-Einstellungen . . . . .	60
5.3	Fehlerbetrachtung . . . . .	64
<b>6</b>	<b>Metall Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Grenzfläche</b>	<b>67</b>
6.1	Referenzmaterialien – Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> und LiNbO <sub>3</sub> . . . . .	67
6.2	$k_{AB}$ -Bestimmung für die EDX-Quantifizierung . . . . .	69
6.3	$\sigma(\Delta)$ -Bestimmung für die EELS-Quantifizierung . . . . .	74
6.4	Mikrostruktur der MIM-Stapel . . . . .	74

6.5	Quantifizierung der MIM-Stapel . . . . .	75
6.5.1	Platin Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  Platin-Stapel . . . . .	77
6.5.2	Platin Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  Aluminium-Stapel . . . . .	80
6.5.3	Platin Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  Titan-Stapel . . . . .	83
<b>7</b>	<b>TiN TiO<sub>2</sub>-Grenzfläche</b>	<b>87</b>
7.1	Widerstandsschalten in Titandioxid . . . . .	87
7.2	Mikrostrukturentwicklung . . . . .	94
7.2.1	TiN TiO <sub>2</sub>  Au-Stapel . . . . .	94
7.2.2	TiN und die SiO <sub>2</sub>  TiN-Grenzfläche . . . . .	94
7.2.3	TiO <sub>2</sub> und die TiN TiO <sub>2</sub> Grenzfläche . . . . .	96
<b>8</b>	<b>Si SrTiO<sub>3</sub>-Grenzfläche</b>	<b>103</b>
8.1	Ausgangszustand der SrTiO <sub>3</sub> -Dünnschichten . . . . .	103
8.2	Kalibrierung des 2θ Beugungswinkels . . . . .	108
8.3	<i>In-situ</i> -Kristallisation . . . . .	109
8.4	Sekundärphasen . . . . .	118
8.5	Bewertung der Ergebnisse . . . . .	119
<b>9</b>	<b>Diskussion</b>	<b>125</b>
9.1	Redoxreaktion an der Grenzfläche . . . . .	125
9.2	Strukturelle Einflüsse an der Grenzfläche . . . . .	130
9.3	Stabilität von Oxiden auf Silizium . . . . .	134
<b>10</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>137</b>
	<b>Publikationen</b>	<b>147</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>155</b>
	<b>Anhang</b>	<b>175</b>

---

# 1 Einleitung

'The interface is the device' – Ein Zitat des Physik-Nobelpreisträgers Herbert Kroemer aus seiner Nobelpreisrede im Jahr 2000, welche seine Arbeiten zur Entwicklung von Halbleiterheterostrukturen für Hochgeschwindigkeits- und Optoelektronik zusammenfasst [1]. Diese relativ einfache Schlussfolgerung mit klarer Botschaft stammt aus intensiver Forschungsaktivität zu Grenzflächen von Halbleitermaterialien. Das Zusammenbringen verschiedener aufeinander abgestimmter Bandlückenenergien ermöglicht es in Folge der Bandverbiegung z. B. ein zweidimensionales Elektronengas für Transistoren mit hoher Elektronenbeweglichkeit (HEMT) [2] zu erzeugen oder in Doppelheterostrukturen durch Rekombination von Elektronen und Löchern eine erhöhte Photonenabgabe zur Verwendung in Laserdioden [3] zu erreichen.

Grenzflächen weisen daher ein großes Potential zur Funktionalisierung von Materialverbunden auf. Das gilt insbesondere auch für oxidische Grenzflächen [4, 5], wobei diverse Parameter existieren, mit denen sich die Eigenschaften kontrollieren lassen: Änderung der Kristallstruktur oder der elektronischen Phase, Gitterfehlpassung, Stöchiometrieänderung und Quantenconfinement [4]. Im Wesentlichen lassen sich zwei Typen von Heteroübergängen unterscheiden: Oxid|Oxid- und Nichtoxid|Oxid-Grenzflächen, die sich natürlich auch hinsichtlich ihrer Anwendungspotentiale voneinander abgrenzen. Als eine der am besten untersuchten Heterostruktur zweier isolierender Übergangsmetalloxide gilt das System Lanthanaluminat|Strontiumtitanat ( $\text{LaAlO}_3|\text{SrTiO}_3$ ), welches ein zweidimensionales Elektronengas [6, 7] aufweist und für elektronische Anwendungen interessant ist. Metall|Oxid-Grenzflächen rücken als Funktionselement hinsichtlich ihrer Verwendung in neuartigen nichtflüchtigen Datenspeichern [8–10] in den Forschungsfokus. Hier lassen sich vor allem die Ausbildung von ohmschen und Schottkykontakten, je nach Austrittsarbeit des entsprechenden Materials, klassifizieren und gezielt herstellen [11]. In Folge der Miniaturisierung von sich ergänzenden Metall-Oxid-Halbleiter (CMOS)-basierten elektronischen Bauteilen [12, 13] gelten sowohl binäre als auch ternäre oxidische Dielektrika mit hohen Dielektrizitätszahlen als potentieller Ersatz für Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) in seiner Funktion als Gateoxid [14, 15], wofür die Stabilität des Oxides auf Silizium (Si) von großer Bedeutung ist. So gibt es zahlreiche experimentelle und theoretische Arbeiten zur thermodynamischen Stabilität von binären [16, 17] oder

ternären Oxiden, u. a. mit Perowskitstruktur [18] auf Si, wobei vor allem Scandate Beachtung gefunden haben [19–21].

Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung der Bedeutung von oxidischen Grenzflächen als Funktionselement für die entsprechende Anwendung. Dabei werden thermodynamische Stabilität, stöchiometrische Zusammensetzung als auch kristallographische Orientierung von Nichtoxid|Oxid-Grenzflächen untersucht. Die verwendeten Oxide werden in Kapitel 2 hinsichtlich ihrer Struktur und Defektchemie sowie in Kapitel 3 bezüglich ihres theoretischen Kontaktverhaltens zu Nichtoxiden vorgestellt. Kapitel 4 beschäftigt sich mit der Synthese der entsprechenden Materialsysteme, gefolgt von Kapitel 5, welches die wesentlichen Aspekte der Charakterisierungsmethoden thematisiert. Den Mittelpunkt bilden die Ergebniskapitel 6, 7 und 8, in denen defektchemische und strukturelle Untersuchungen zu drei verschiedenen Heterogrenzflächen im Hinblick auf ihre Verwendung in einem Bauelement aufgezeigt werden. In Kapitel 10 folgt eine Zusammenfassung auf die umfassende Diskussion in Kapitel 9 zur Einordnung der gewonnenen Erkenntnisse in die Literatur.

## 2 Materialsysteme

### 2.1 Binäres Phasendiagramm Nb–O

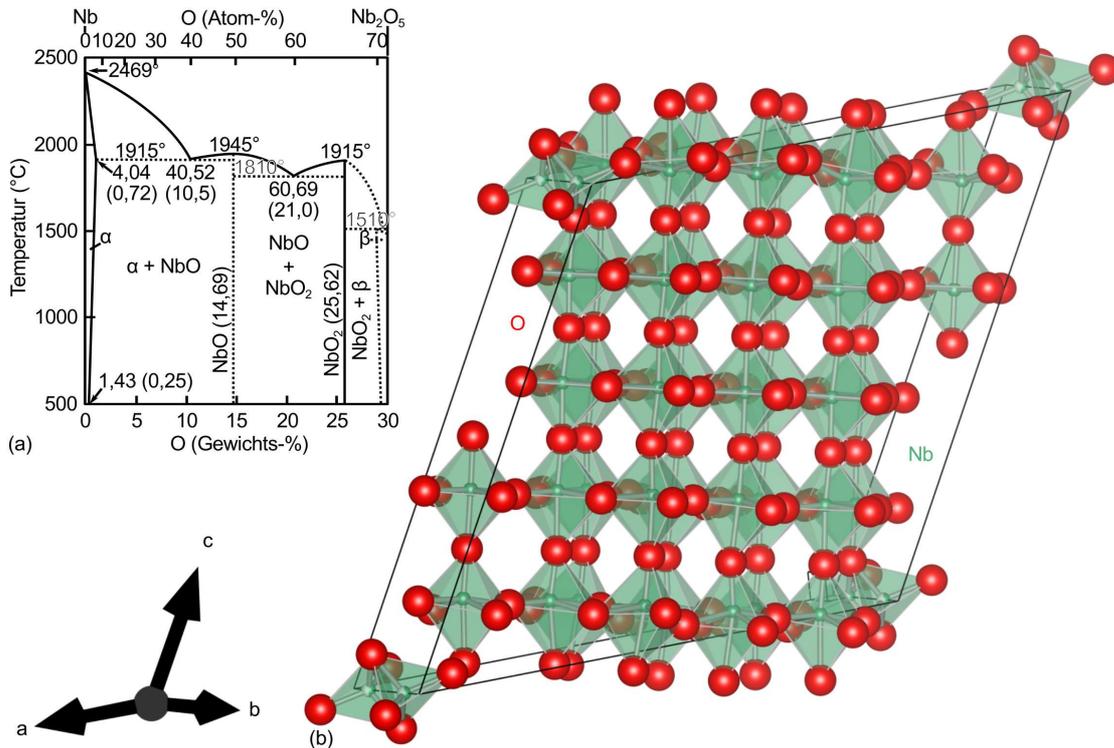
Das Phasendiagramm des binären Systemes Niob und Sauerstoff zeigt die Gleichgewichtsphasen in Abhängigkeit des Sauerstoffanteiles (siehe Abbildung 2.1a). Im dargestellten Bereich existieren mit Niob (Nb), Niobmonoxid (NbO), Niobdioxid (NbO<sub>2</sub>) sowie Niobpentoxid (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) vier Gleichgewichtsphasen. Ihre Gitterparameter sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Oberhalb von <sup>5</sup>/<sub>7</sub> Sauerstoffanteil existieren keine weiteren höher oxidierten Niobphasen. Mit einer Standardbildungsenthalpie von -1905,8 kJ/mol [29] ist Niobpentoxid (Strukturdarstellung siehe Abbildung 2.1b) das stabilste Oxid des Niobs. Nach dem Aufschmelzen kann es mit Blick auf das Phasendiagramm nicht erneut aus der Schmelze kristallisiert werden. Die Herstellung von dünnen Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schichten erfolgt daher nicht nur über die Oxidation von metallischem Niob [30–32], sondern auch durch Atomlagenabscheidung [33] und reaktives Sputtern vom metallischen Niobtarget in gemischter Argon/Sauerstoff-Atmosphäre [34–36].

### 2.2 Binäres Phasendiagramm Ti–O

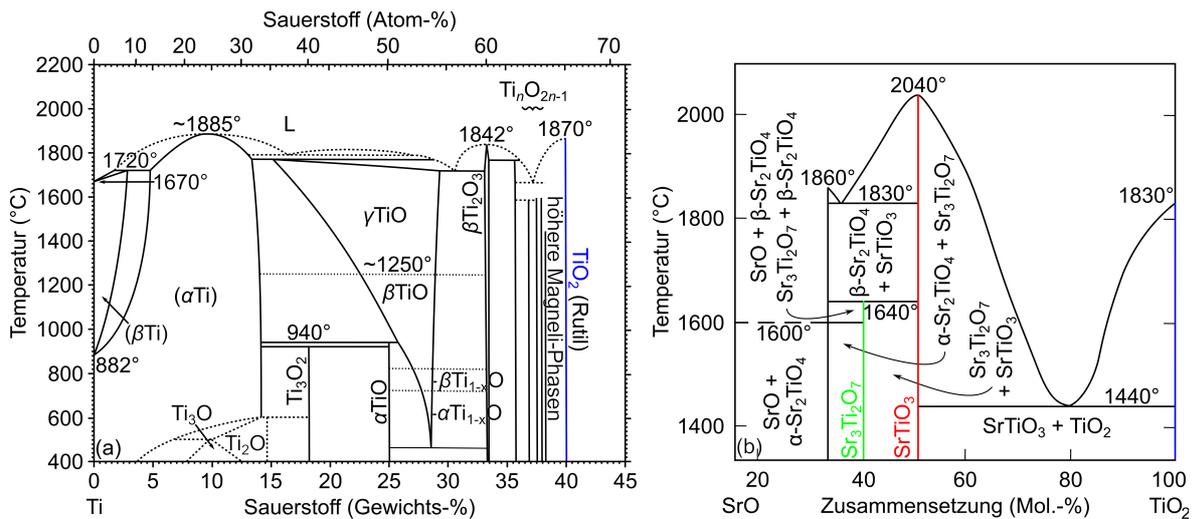
Das Gleichgewichtsphasendiagramm des binären Systemes bestehend aus Titan und Sauerstoff zeigt in Abhängigkeit von sowohl Zusammensetzung als auch Temperatur eine Großzahl von Verbindungen (siehe Abbildung 2.2a). Der interessante Bereich des Phasendiagrammes ist im Phasendiagramm blau hervorgehoben und befindet sich auf der sauerstoffreichen Seite des Phasendiagrammes (siehe Abbildung 2.2a). Mit einer Oxidationszahl für Titan von 4+ ist TiO<sub>2</sub> das am höchsten oxidierte Titanoxid und

**Tab. 2.1:** Die vier prominenten Gleichgewichtsphasen im binären Nb-O-Phasendiagramm. Die Angabe der Gitterparameter erfolgte beschränkt auf drei Nachkommastellen.

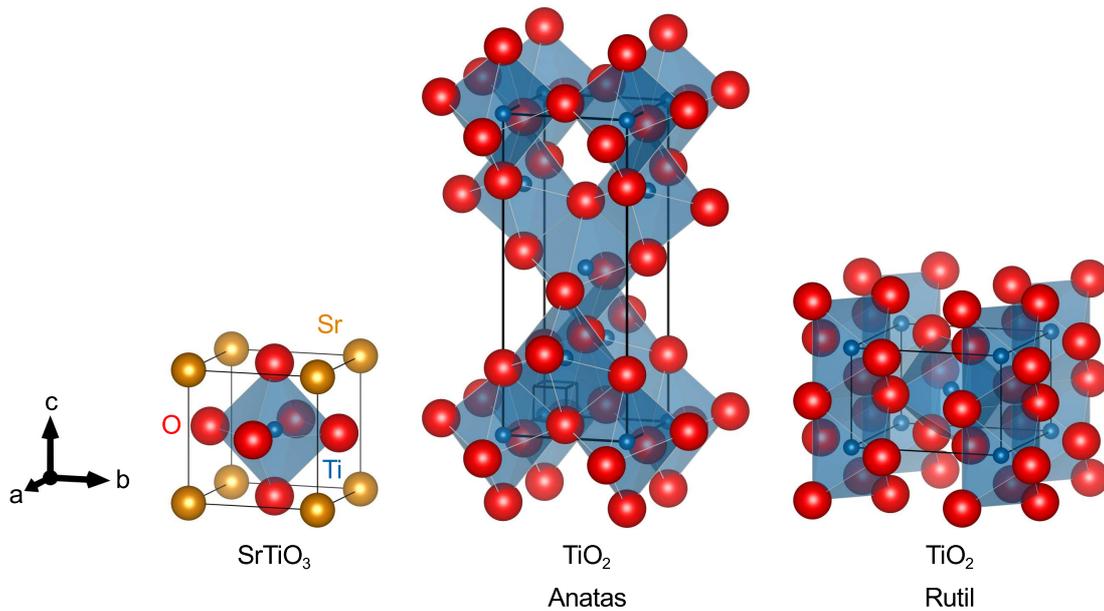
Phase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Raumgruppe	Quelle
Nb	3,306	3,306	3,306	90,0	90,0	90,0	<i>Im</i> $\bar{3}m$	[26]
NbO	4,212	4,212	4,212	90,0	90,0	90,0	<i>Pm</i> $\bar{3}m$	[27]
NbO <sub>2</sub>	13,698	13,698	5,976	90,0	90,0	90,0	<i>I4</i> <sub>1</sub> / <i>a</i>	[28]
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	21,16	3,822	19,35	90,0	119,83	90,0	<i>P121</i>	[25]



**Abb. 2.1:** (a) Das Phasendiagramm des binären Systems bestehend aus Niob und Sauerstoff (nach [22–24]). Zusätzlich zum Atomanteil sind markante Punkte des Phasendiagrammes in Klammern auch mit der Zusammensetzung in Gewichtsprozent ausgewiesen. (b) Darstellung der Elementarzelle der monoklinen Hochtemperaturphase des  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [25].



**Abb. 2.2:** (a) Das Phasendiagramm des binären Systems bestehend aus Titan und Sauerstoff (nach [22]). Die thermodynamisch stabilste Titandioxid-Phase ist bei 40 Gewichtsprozent Sauerstoff Rutil (blau). (b) Das Phasendiagramm des quasibinären Systems bestehend aus Strontiumoxid und Titandioxid (nach [37]). Hervorgehoben sind die  $\text{SrTiO}_3$ -Phase (rot), die Ruddlesden-Popper-Phase  $n = 1$  (grün) sowie die  $\text{TiO}_2$ -Phase (blau).



**Abb. 2.3:** Darstellung der Kristallstruktur des kubischen  $\text{SrTiO}_3$  [41] und der  $\text{TiO}_2$ -Struktur in den Modifikationen Anatas [42] und Rutil [43]. Entsprechend gekennzeichnet ist die stabile Struktureinheit des  $\text{TiO}_6$ -Oktaeders.

existiert in den beiden tetragonalen Modifikationen Anatas und Rutil sowie der orthorhombischen Modifikation Brookit (siehe Tabelle 2.2). Die Rutilstruktur des  $\text{TiO}_2$  ist mit der höchsten Bildungsenthalpie  $\Delta H_{298\text{K}}^0 = -941,611 \text{ J/kg}^*\text{mol}$  [23] bei Raumtemperatur die thermodynamisch stabile Phase. Anatas wandelt sich mit seiner Raumtemperaturbildungsenthalpie von  $\Delta H_{298\text{K}}^0 = -866,668 \text{ J/kg}^*\text{mol}$  oberhalb eines Temperaturbereiches von  $\tau = 700$  bis  $\tau = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  [38] in die Rutilstruktur um. Bei Reduzierung des  $\text{TiO}_2$  antwortet das System mit der Bildung von Magnèlphasen (siehe Abbildung 2.2a) [39, 40].

## Stabilisierung bestimmter $\text{TiO}_2$ -Phasen

Für  $\text{TiO}_2$ -Nanometerkristalle spielt die Oberflächenenergie gegenüber der Bildungsenthalpie eine übergeordnete Rolle und man erhält für  $\text{TiO}_2$ -Kristallitgrößen  $d < 11 \text{ nm}$  die Anatasphase, für  $d = 11 \text{ nm}$  bis  $d = 35 \text{ nm}$  die Brookit- und erst für  $d > 35 \text{ nm}$  die Rutilphase [44]. Weiterhin kann die Wahl des Substrates die Bildung der  $\text{TiO}_2$ -Phase beeinflussen. Beispielsweise ist bekannt, dass die Bildung der Rutilstruktur des  $\text{TiO}_2$  durch das epitaktische Wachstum auf Rutheniumoxid ( $\text{RuO}_2$ ), welches ebenfalls in Rutilstruktur kristallisiert, favorisiert wird [45, 46]. Nutzt man dagegen Titanitrid ( $\text{TiN}$ ), so zeigt sich, dass sich die Anatasphase des  $\text{TiO}_2$  bildet [46].

**Tab. 2.2:** Details der Strukturen für die drei TiO<sub>2</sub>-Phasen Anatas, Brookit und Rutil. Für die Übersichtlichkeit wurde die Darstellung der Gitterparameter mit nur drei Nachkommastellen gewählt.

Phase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	Raumgruppe	Quelle
Anatas	3,771	3,771	9,430	90,0	90,0	90,0	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	[42]
Brookit	9,18(1)	5,43(1)	5,164	90,0	90,0	90,0	<i>Pbca</i>	[47]
Rutil	4,601	4,601	2,963	90,0	90,0	90,0	<i>P4<sub>2</sub>/mnm</i>	[43]

**Tab. 2.3:** Strukturdaten für ausgewählte Kristallstrukturen aus dem SrO-reicheren Teil des quasibinären Phasendiagrammes SrO-TiO<sub>2</sub>. Zur Unterscheidung von Raumtemperatur- und Tieftemperaturphase des SrTiO<sub>3</sub> wird letztere durch ein \* gekennzeichnet. Die Angabe der Gitterparameter entsprechen in der Genauigkeit der Literaturquelle.

Phase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	Raumgruppe	Quelle
SrTiO <sub>3</sub>	3,901	3,901	3,901	90,0	90,0	90,0	<i>Pm<math>\bar{3}m</math></i>	[41]
SrTiO <sub>3</sub> *	5,515	5,515	7,807	90,0	90,0	90,0	<i>I4/mcm</i>	[52]
Sr <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	3,88	3,88	12,6	90,0	90,0	90,0	<i>I4/mmm</i>	[49]
Sr <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3,9	3,9	20,38	90,0	90,0	90,0	<i>I4/mmm</i>	[50]
Sr <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	3,9	3,9	28,1	90,0	90,0	90,0	<i>I4/mmm</i>	[51]

## 2.3 Quasibinäres Phasendiagramm SrO–TiO<sub>2</sub>

Das quasibinäre Phasendiagramm der beiden Verbindungen Strontiumoxid (SrO) und Titandioxid (TiO<sub>2</sub>) ist in Abbildung 2.2b dargestellt. Die drei wichtigsten Komponenten sind das in NaCl-Struktur kristallisierende SrO (Raumgruppe *Fm $\bar{3}m$*  [48], 0 Mol.-% TiO<sub>2</sub>), das kubische SrTiO<sub>3</sub> (Raumgruppe *Pm $\bar{3}m$*  [41], jeweils 50 Mol.-% SrO und TiO<sub>2</sub>) sowie das in Rutilstruktur stabile tetragonale TiO<sub>2</sub> (Raumgruppe *P4<sub>2</sub>/mnm* [43], 0 Mol.-% SrO), welches der Anknüpfungspunkt zum binären Ti-O-Phasendiagramm ist (siehe Abbildung 2.2a). Da es im festen Zustand für das SrTiO<sub>3</sub> keinen Homogenitätsbereich gibt, reagiert die Kristallstruktur bei Zusammensetzungen zwischen SrO und SrTiO<sub>3</sub> durch den Einbau von SrO-Ebenen in die kubische Perowskit-Struktur des SrTiO<sub>3</sub>. Dies führt in Richtung zunehmender SrO-Anteile zur Bildung von Ruddlesden-Popper-(RP)-Phasen, welche mit der allgemeinen Summenformel SrO(SrTiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> mit  $n = 1, 2$  und  $3$  [49–51] im tetragonalen Kristallsystem kristallisieren (Raumgruppe *I4/mmm*). Auf der TiO<sub>2</sub>-reichen Seite des Phasendiagrammes reagiert das System mit TiO<sub>2</sub>-Ausscheidungen innerhalb der SrTiO<sub>3</sub>-Matrix.

### SrTiO<sub>3</sub>

Den prominentesten Vertreter des betrachteten Phasendiagrammes stellt SrTiO<sub>3</sub> dar, welches in der Mitte des Phasendiagrammes rot hervorgehoben ist. Es erstarrt bei 2040 °C direkt aus der Schmelze mit der entsprechenden Zusammensetzung und kris-

**Tab. 2.4:** Strukturdaten der kubischen SrTiO<sub>3</sub>-Phase [41].

Atom	Wyckoff-Lage	Symmetrie	Position		
Sr	1a	$m\bar{3}m$	0	0	0
Ti	1b	$m\bar{3}m$	1/2	1/2	1/2
O	3c	$4/mmm$	0	1/2	1/2

tallisiert bei Raumtemperatur mit dem kubischen Gitterparameter  $a = 3,901(1) \text{ \AA}$  [41] (siehe Tabelle 2.3). In der Raumtemperaturphase besetzt Strontium die Wyckoff-Position 1a, Titan die Wyckoff-Lage 1b und Sauerstoff die Wyckoff-Position 3c [41]. Industriell erfolgt die Darstellung beispielsweise mittels Verneuil-Verfahren aus den beiden Präkursoren SrCO<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> [53]. Mit seiner kubischen Elementarzelle (siehe Abbildung 2.3) findet SrTiO<sub>3</sub> als Substratmaterial für die Heteroepitaxie kristalliner Dünnschichten umfassende Verwendung. Letztere finden unter anderem Einsatz als Hochtemperatursupraleiter [54], in der Photokatalyse [55], als Pyroelektrikum oder Ferroelektrikum [56], als Relaxorferroelektrikum [57] sowie zur Erzeugung eines zwei-dimensionalen Elektronengases [58].

Bei tiefen Temperaturen vollzieht SrTiO<sub>3</sub> einen Übergang in eine tetragonale Phase mit der Raumgruppe  $I4/mcm$  mit Strontium auf der Wyckoff-Lage 4b, Titan auf der Wyckoff-Position 4c und Sauerstoff auf den beiden Lagen 4a und 8h [52]. Für die Übergangstemperatur wird ein Temperaturbereich von  $T = 105 \text{ K}$  bis  $T = 110 \text{ K}$  angegeben [59–61]. Bei einer Temperatur von  $T = 50 \text{ K}$  ist das Gitter mit den Gitterparametern  $a = 5,5148(10) \text{ \AA}$  sowie  $c = 7,8068(18) \text{ \AA}$  zu beschreiben [52].

## 2.4 Funktionelle Defekte in Oxiden

Defekte sind ein fester Bestandteil eines jeden Kristalles [62]. Bedingt wird dies durch die Gesamtenergie eines Systemes, welche die Gibbs-Helmholtz-Gleichung

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2.1)$$

beschreibt. Der Einbau von Defekten erhöht die Entropie  $\Delta S$  und dies führt bei Zunahme der Temperatur zu einer Abnahme der Energie eines Systemes. Bis zu einer bestimmten Dichte von Defekten kann dabei die Entropie die notwendige Defektbildungsenergie  $\Delta H$  überkompensieren und die freie Enthalpie  $\Delta G$  minimieren. Somit stellt sich für  $T > 0 \text{ K}$  eine entsprechende Realstruktur ein.

Defekte im Kristallgitter werden anhand ihrer Dimensionalität unterschieden, beginnend bei Punktdefekten (0D) über Versetzungen (1D), Korngrenzen (2D) und Fremdphasen (3D). Für SrTiO<sub>3</sub>, welches als Standardmaterial für die Defektchemie in oxidi-

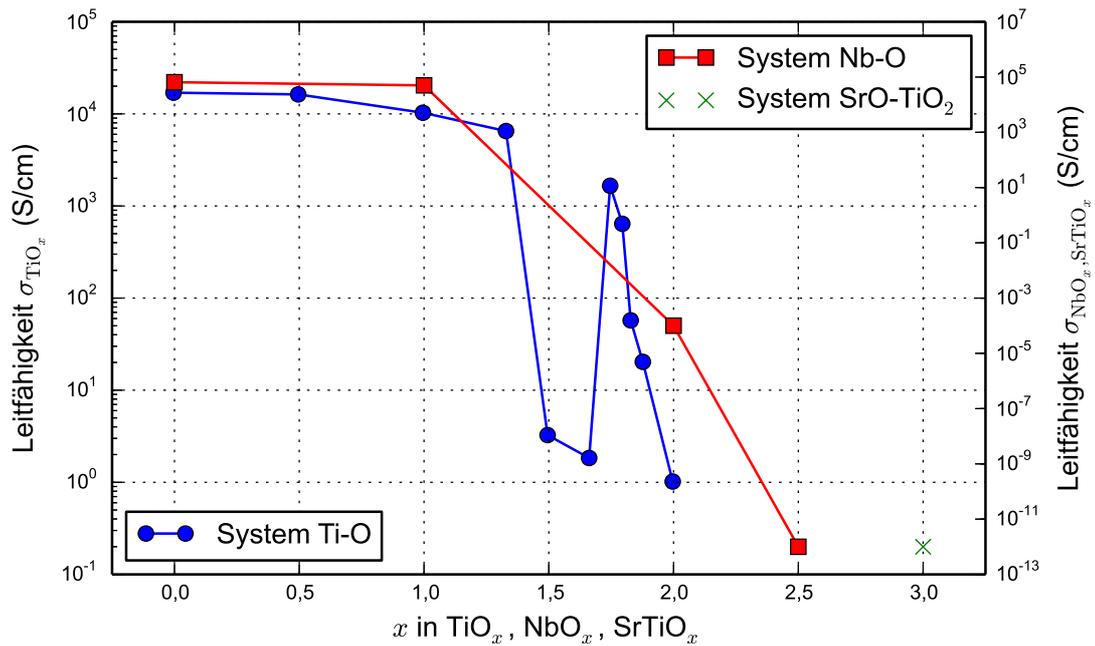
schen Funktionsmaterialien gilt, ist der Defekt mit der kleinsten Bildungsenthalpie die Sauerstoffleerstelle im kubischen Kristallgitter [63,64]. Bei Temperaturen oberhalb von 700 K [65] kann Sauerstoff durch die SrTiO<sub>3</sub>-Oberfläche hindurchtreten und es stellt sich nach



ein Gleichgewicht zwischen dem Sauerstoffpartialdruck  $p_{\text{O}_2(\text{g})}$  der Umgebung und dem Sauerstoff des Kristallgitters  $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$  ein. Der Ladungsausgleich, der gegenüber dem Gitter doppelt positiv geladenen Sauerstoffleerstelle  $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ , hier in Kröger-Vink-Notation [66], erfolgt über zwei freie Elektronen  $e'$ , welche einen Beitrag zur elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  leisten [67]. Das System SrTiO<sub>3</sub> reagiert auf ein Sauerstoffdefizit durch die Bildung eines unterstöchiometrischen SrTiO<sub>3- $\delta$</sub> -Gitters mit statistisch verteilten Leerstellen. Je nach Sauerstoffgehalt wird die Leitfähigkeit durch unterschiedliche Beiträge bestimmt, denn es handelt sich bei SrTiO<sub>3</sub> um einen gemischten Leiter [68]. Die Leitfähigkeitsisothermen [67,69–71], welche die Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck aufzeigen, verdeutlichen, dass bei hohen  $p_{\text{O}_2(\text{g})}$  elektronische Defekte (Löcher), bei mittleren  $p_{\text{O}_2(\text{g})}$  ionische Defekte und bei sehr niedrigen  $p_{\text{O}_2(\text{g})}$  ebenfalls elektronische Defekte (Elektronen) die Leitfähigkeit bestimmen. Die Änderung von  $\sigma$  in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck  $p_{\text{O}_2(\text{g})}$  ermöglicht die Verwendung des SrTiO<sub>3</sub> in Hochtemperatursauerstoffsensoren auf Widerstandsbasis [69].

Die beiden binären Systeme Ti–O und Nb–O antworten auf die Abnahme des Sauerstoffanteiles in der Struktur mittels Phasenübergängen zu Oxiden mit niedrigerer Oxidationszahl des jeweiligen Übergangsmetalle. Beide Materialsysteme weisen für die Strukturen mit geringerem Sauerstoffanteil eine erhöhte Leitfähigkeit auf (siehe Abbildung 2.4).

Im sauerstoffvakanzarmen Zustand ist der spezifische Widerstand  $\rho$  von SrTiO<sub>3</sub>-Einkristallen als auch kristallinen SrTiO<sub>3</sub>-Dünnschichten mit der Größenordnung von 10<sup>12</sup>  $\Omega\text{cm}$  [81,82] im Bereich der Leitfähigkeit des amorphen Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [78–80]. Die beiden Materialien bieten sich aufgrund des niedrigen Leckstromes für den Einsatz als neuartige Dielektrika an. Am Beispiel des SrTiO<sub>3</sub> kann die Dielektrizitätszahl  $\epsilon$  in Abhängigkeit von der Methode der Schichtpräparation, der Schichtdicke sowie der Ausheiltemperatur im Bereich von 150 bis 500 eingestellt werden [86–90]. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> weist in der Hochtemperaturphase eine Permittivität von 16 bis 160 [83,85] und im amorphen Zustand von 41 bis 46 auf [91–93]. Von den beiden tetragonalen TiO<sub>2</sub>-Phasen bietet sich die Rutilphase aufgrund des  $\epsilon_{\text{Rutil}} > 80$  gegenüber der Anatasphase ( $\epsilon_{\text{Anatas}} \approx 40$ ) als Dielektrikum an [45,94]. Für den Einsatz in der siliziumbasierten Mikroelektronik ist die Stabilität der Oxide auf Silizium ein wichtiger Faktor, welcher im Kapitel 3.2 grundlegend betrachtet wird. Durch den reversiblen Wechsel zwischen isolierendem



**Abb. 2.4:** Leitfähigkeit ausgewählter kristalliner Phasen der beiden binären Systeme Ti–O sowie Nb–O und des quasibinären Systemes SrO–TiO<sub>2</sub> aufgetragen in Abhängigkeit vom Anteil  $x$  des Sauerstoffes in TiO <sub>$x$</sub>  [72–74], NbO <sub>$x$</sub>  [75–80] sowie SrTiO <sub>$x$</sub>  [81, 82]. Der Wert der Leitfähigkeit für NbO<sub>2</sub> ( $x = 2$ ) entspricht der tetragonalen Phase und für Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $x = 2,5$ ) dem amorphen Material [78–80]. Die Markierung für Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entspricht dem Leitfähigkeitsbereich von  $10^{-13}$  bis  $10^{-11}$  S/cm. Die Leitfähigkeit der Hochtemperaturphase des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Strukturdaten siehe Tabelle 2.1 und Abbildung 2.1b) ordnet sich im Bereich von  $10^{-6}$  bis  $10^{-8}$  S/cm ein [83–85].

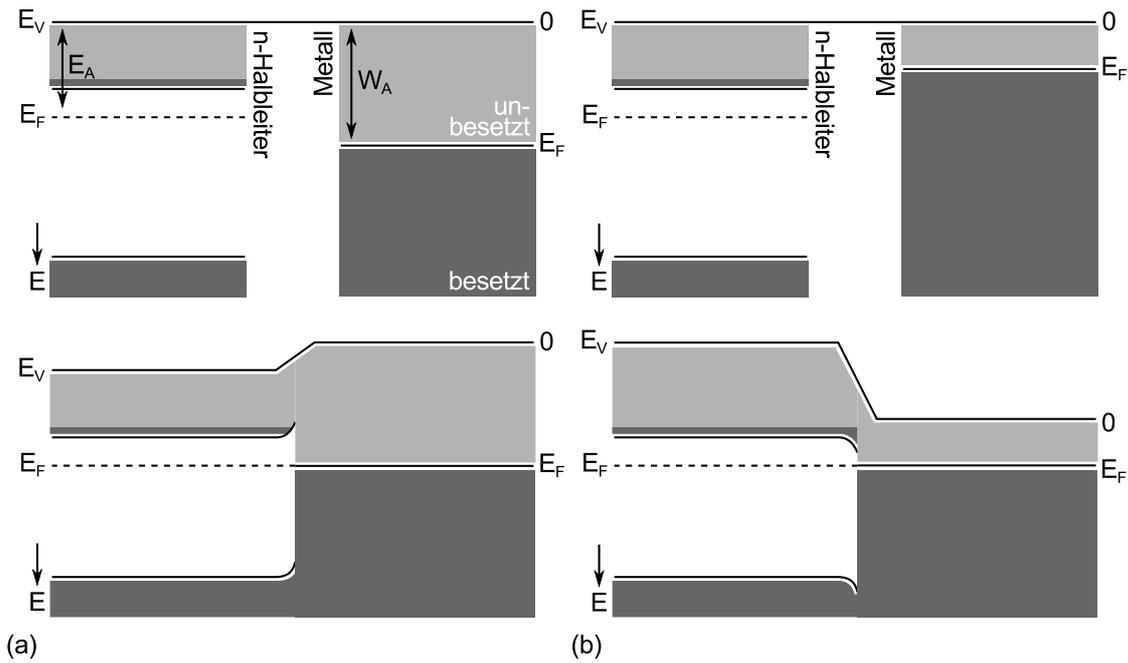
und leitfähigem Zustand in der Anwesenheit mobiler Defekte gelten SrTiO<sub>3</sub> [8, 95, 96] sowie TiO<sub>2</sub> [97–99] aus dem quasibinären Phasendiagramm SrO–TiO<sub>2</sub> als besonders interessant für den Einsatz in resistivschaltenden Metall-Isolator-Metall-Stapeln. Im System Nb–O ist vor allem das reduzierte Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> für das Schalten des elektrischen Widerstandes bekannt [34, 35, 100]. Die Reduzierung erfolgt unter anderem über die Dotierung von Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit Wolfram [100], die Verwendung von reaktiven Elektrodenmaterialien [34] sowie das unterstöchiometrisch reaktive Sputtern [35].



## 3 Oxide im Kontakt zu Metall und Halbleiter

### 3.1 Ladungstransport in Metall-Isolator-Metall-Stapeln

Die Ausbildung des elektrischen Kontaktes zwischen Metall und Halbleiter/Isolator begründet sich in der einfachsten Betrachtung auf das Verhältnis der Austrittsarbeiten  $W_A$  sowie Elektronenaffinitäten  $E_A$  der beiden in Kontakt gebrachten Materialien. In Abbildung 3.1 sind die Gleichgewichtsbanddiagramme für die Etablierung eines (a) gleichrichtenden Schottky- und eines (b) ohmschen Kontaktes skizziert. Im ersten Fall bildet sich die Energiebarriere  $E_B$  für die Elektronen aufgrund der im Vergleich zur Austrittsarbeit des Metalles geringeren Elektronenaffinität, welche in Kontaktnähe zur Verarmung des Halbleiters an Majoritätsladungsträgern führt. Dieses geht in Richtung der Grenzfläche bezüglich der skizzierten Energieachse mit der zunehmenden Verbiegung der Leitungsbandunter-  $E_L$  und der Valenzbandoberkante  $E_V$  in Richtung der Vakuumenergie  $E_V$  einher (siehe Abbildung 3.1a). Der zweite Fall (Abbildung 3.1b) beschreibt den Kontakt von einem n-leitenden Halbleiter und einem Metall mit einer Austrittsarbeit niedriger als die Elektronenaffinität des Halbleiters. Die Anreicherung von Elektronen im Halbleiter entlang der Grenzfläche führt zur Verbiegung der beiden Bandkanten zu höherer Energie. Die Majoritätsladungsträger des halbleitenden Materials können damit ohne ein behinderndes Potential in das Metall übertreten. Für ein Isolatoroxid in einer Metall-Isolator-Metall-Struktur (MIM) hängt die elektrische Leitfähigkeit nicht nur von der Art des Kontaktes, sondern auch von den elektrischen Eigenschaften des Oxidvolumens ab [109, 110]. Die prominentesten Beispiele elektrischer Leitfähigkeitsmechanismen sind in Abbildung 3.2 am Beispiel des Bandschemas eines MIM-Stapels gezeigt. Die mit (A) bis (C) gekennzeichneten Mechanismen der Schottky-Emission [111], des Fowler-Nordheim-Tunnelns sowie des direkten Tunnelns werden durch den Kontakt bestimmt. Durch die Eigenschaften des Oxides werden die Poole-Frenkel-Emission (D) [112], das ohmsche Leitverhalten (E), der Raumladungszonenlimitierte Strom (F) [113], die ionische Leitung (G) und der *Hopping*-Mechanismus (H) bestimmt. Letzterer beschreibt das Tunneln zwischen benachbarten Haftstellen mit



**Abb. 3.1:** Darstellung der Ausbildung des (a) Schottky- und (b) ohmschen Kontaktes (unten) auf Grundlage des Verhältnisses der Elektronenaffinität  $E_A$  und der Austrittsarbeit  $W_A$  von n-dotiertem Halbleiter und Metall im Gleichgewicht (oben).

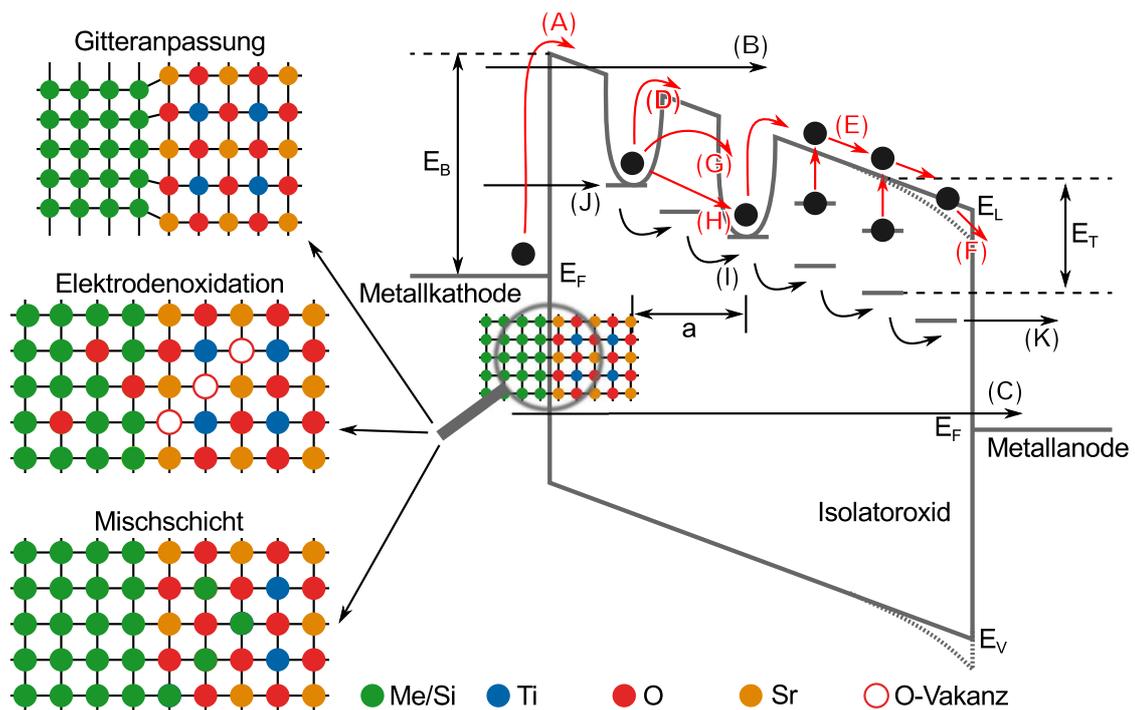
dem Abstand  $a$  (I). Da für die untersuchten Oxide nicht alle Mechanismen der Leitfähigkeit bekannt sind, soll im Weiteren nur auf die in Abbildung 3.2 rot hervorgehobenen Mechanismen eingegangen werden.

## Volumen-limitierte Leitfähigkeit

**Poole-Frenkel Emission** wird die feldunterstützte thermische Emission von elektronischen Ladungsträgern aus tiefen Haftstellen in das Leitungsband genannt, welche bei hohen Temperaturen  $T$  und sehr starken elektrischen Feldern  $E$  zu einer Leitfähigkeit in isolierenden Materialien führen kann. Im Allgemeinen wird die Stromdichte  $J$  hierbei unter der Verwendung der Driftmobilität der Elektronen  $\mu$ , der Zustandsdichte im Leitungsband  $N_L$  und der Energiedifferenz der Haftstellen zur Leitungsbandunterkante  $q\phi_T = \Phi_T = E_T$  durch den folgenden Zusammenhang beschrieben [109, 112]:

$$J = q\mu N_L E \cdot \exp \left[ \frac{-q \left( \phi_T - \sqrt{qE/\pi\epsilon_i\epsilon_0} \right)}{kT} \right]. \quad (3.1)$$

Die vollständige Darstellung erfolgt mittels elektrischer Ladung  $q$ , der Permittivität im Vakuum  $\epsilon_0$ , der Boltzmannkonstanten  $k$  sowie der optischen/dynamischen dielektrischen Konstante  $\epsilon_r$ . Ist hierbei die Anzahl der *Trap*-Zustände  $N_t$  kleiner als die Anzahl der Donatoratome  $N_d$ , so entspricht dies der normalen Poole-Frenkel-Emission. Gleichen sich  $N_t$  und  $N_d$  hingegen, ist die Emission als anormal bzw. modifiziert zu



**Abb. 3.2:** Darstellung der verschiedenen Leitfähigkeitsmechanismen für eine Metall-Isolator-Metall-Struktur bei angelegter Spannung. Diese werden unterteilt in Kontakt- und Volumen-basiert. Zu den Elektroden-limitierten Mechanismen gehören die (A) Schottky-Emission, das (B) Fowler-Nordheim-Tunneln und das (C) direkte Tunneln. Begrenzt durch das Oxidvolumen sind die (D) Poole-Frenkel-Emission, das (E) ohmsche Leitverhalten, der (F) Raumladungszonen-limitierte Strom, die (G) ionische Leitung und der (H) Hopping-basierte Mechanismus als Untermenge des (I) Haftstellen-limitierten Tunnelns. Das Tunneln in und aus den Haftstellen wird durch (J) und (K) dargestellt. Farblich hervorgehoben sind Mechanismen, welche für  $\text{SrTiO}_3$  [87,88,101],  $\text{TiO}_2$  [102–107] und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [34,36,108] die Leitfähigkeit stützen. Die strukturellen Antworten der beiden Materialien an der Grenzfläche sind auf der linken Seite schematisch für die Gitterfehl-anpassung von  $\text{SrTiO}_3$  auf einer metallischen Elektrode, die Oxidation des Metalles und die Bildung einer Mischschicht durch die Reaktion von Silizium und  $\text{SrTiO}_3$  gezeigt.

bezeichnen. Dies führt zu einer Halbierung des Anstieges und kann bezüglich dieser Größe zu einer Verwechslung mit der Schottky-Emission führen.

**Ohmsche Leitfähigkeit** ist gekennzeichnet durch einen linearen Zusammenhang zwischen dem anliegenden elektrischen Feld  $E$  und der Stromdichte  $J$  im kontaktierten Material mit der Leitfähigkeit  $\sigma$  als Proportionalitätsfaktor [109]:

$$J = \sigma E = nq\mu E. \quad (3.2)$$

Hierbei wird die Leitfähigkeit  $\sigma$  durch das Produkt der Ladungszahl  $q$  der Ladungsträger, ihrer Mobilität  $\mu$  sowie der Anzahl von Elektronen im Leitungsband  $n$  beschrieben [109]:

$$n = N_L \cdot \exp \left[ \frac{-(E_L - E_F)}{kT} \right]. \quad (3.3)$$

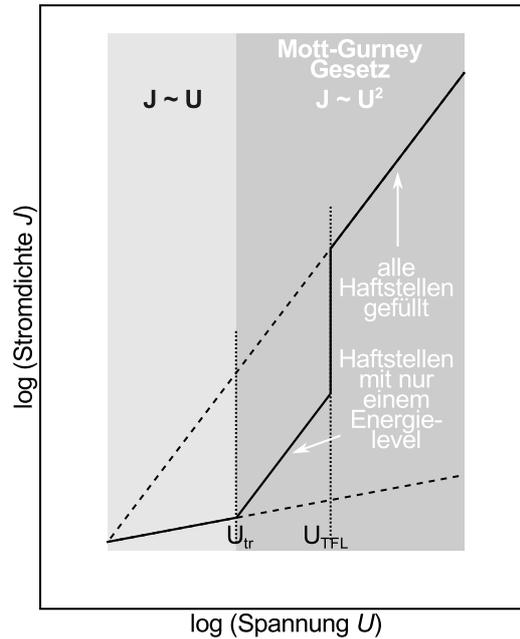
Diese hängt von den Positionen der Fermienergie  $E_F$  und der Leitungsbandunterkante  $E_L$ , der effektiven Zustandsdichte im Leitungsband  $N_L$  sowie der Temperatur  $T$  in Kelvin ab.

**Raumladungszonen-limitierter Stromtransport** in isolierenden Materialien basiert auf drei verschiedenen Stromregimen, in welchen die Stromdichte linear bzw. quadratisch mit der anliegenden Spannung zunimmt (siehe Abbildung 3.1) [109]. Im kleinsten Spannungsbereich können die an den Elektroden injizierten Ladungsträger den Isolator nicht durchlaufen, da die dafür notwendige Zeit  $\tau_c$  größer ist als die Dauer bis zur dielektrischen Relaxation  $\tau_d$  mit dem Ziel der Ladungsneutralität. Der Stromtransport wird demnach nur durch thermisch angeregte Ladungsträger getragen. Für einen bestimmten Wert  $U_{tr}$  der angelegten Spannung ist  $\tau_c = \tau_d$ . Die injizierten Ladungsträger können damit die gegenüberliegende Elektrode erreichen. Bei einer weiteren Erhöhung der Spannung wächst die Stromdichte  $J$  mit  $U^2$ :

$$J = \frac{9}{8} \mu \varepsilon \theta \frac{U^2}{d^3}. \quad (3.4)$$

Der Faktor  $\theta$  beschreibt das Verhältnis der freien  $\rho_f$  zur eingefangenen Ladungsträgerdichte  $\rho_t$  und limitiert die Stromdichte  $J$  bis bei einer Spannung  $U_{TFL}$  alle Haftstellen dauerhaft gefüllt sind. Bei weiterer Erhöhung der Spannung  $U$  transportieren nach einem Sprung der Stromdichte  $J$  alle thermisch angeregten und injizierten Ladungsträger den Strom [113]:

$$J = \frac{9}{8} \mu \varepsilon \frac{U^2}{d^3}. \quad (3.5)$$



**Abb. 3.3:** Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Stromdichte  $J$  von der angelegten Spannung für den Raumladungszonen-limitierten Leitungsmechanismus (nach [109]).

Die Eigenschaften der isolierenden Schicht werden durch die Mobilität der Ladungsträger  $\mu$ , die statische dielektrische Konstante  $\varepsilon$  sowie die Schichtdicke  $d$  beschrieben.

**Ionische Leitung** basiert auf dem gerichteten Platzwechsel von Gitterionen über Punktdefekte (beispielsweise Leerstellen) im Gitter unter Einfluss des elektrischen Feldes  $E$ . Die Stromdichte  $J$  wird hierbei nicht nur durch den mittleren Abstand der beiden Sprungpositionen  $a$  bestimmt, sondern auch durch die vom Ion beim Platzwechsel zu überwindende Potentialbarriere  $q\phi_B$  [109]:

$$J = J_0 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{q\phi_B}{kT} - \frac{Eq a}{2kT} \right) \right] \quad (3.6)$$

**Hopping-Mechanismus** beschreibt den Ladungstransport über Haftstellen, wobei die Ladungsträger über nicht genügend thermische Aktivierungsenergie  $E_T$  verfügen, um die Differenz zwischen Leitungsbandunterkante  $E_L$  und der Haftstelle zu überwinden. Unter Nutzung des Tunneleffektes kann das Teilchen dennoch die nächste Haftstelle durch den Potentialberg hindurch innerhalb einer mittleren Entfernung  $a$  erreichen [109]:

$$J = qan\nu \cdot \exp \left[ \frac{qaE}{kT} - \frac{E_T}{kT} \right]. \quad (3.7)$$

**Tab. 3.1:** Zusammenfassung der relevanten Leitfähigkeitsmechanismen mit den zugehörigen Abhängigkeiten von der angelegten Spannung  $U$  und der Temperatur  $T$  (nach [114]).

Leitfähigkeitsmechanismus	Spannungs- und Temperaturabhängigkeit
Poole-Frenkel Emission	$U \exp \left[ \frac{q}{kT} \left( 2a\sqrt{U} - \phi_T \right) \right]$
Ohmsche Leitfähigkeit	$U \exp \left[ \frac{-c}{U} \right]$
Raumladungszonen-limitiert	$U^2$
Ionische Leitung	$\frac{U}{T} \exp \left[ \frac{-d}{T} \right]$
Schottky-Emission	$T^2 \exp \left[ \frac{q}{kt} \left( a\sqrt{U} - \phi_B \right) \right]$

Die thermische Schwingung der eingefangenen Ladungsträger wird beschrieben durch die Frequenz  $\nu$ .

## Kontakt-limitierte Leitfähigkeit

**Schottky-Emission** wird das Überwinden einer Potentialbarriere zwischen Metall und Isolator auf Grundlage thermischer Energie genannt (siehe Abbildung 3.2) [109, 111]. Wichtige Kenngrößen zur Bestimmung der Stromdichte

$$J = A^* T^2 \cdot \exp \left[ \frac{-q \left( \phi_B - \sqrt{qE/4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \right)}{kT} \right] \quad (3.8)$$

sind die Höhe der Schottky-Barriere  $q\phi_B$ , die optische dielektrische Konstante  $\epsilon_r = n^2$  sowie die effektive Richardson-Konstante  $A^*$ :

$$A^* = \frac{4\pi q k^2 m^*}{h^3} = \frac{120 m^*}{m_0}, \quad (3.9)$$

welche die Ruhemasse des freien Elektrons  $m_0$  und die effektive Masse des Elektrons innerhalb des Dielektrikums  $m^*$  ins Verhältnis setzt, wobei  $h$  die Planck'sche Konstante symbolisiert.

Die Temperatur- und Spannungsabhängigkeiten für die vorgestellten Leitfähigkeitsmechanismen sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

## 3.2 Reaktionen an der Grenzfläche

Die Reaktion an der Metall|Oxid- [115] sowie Silizium|Metalloxid-Grenzfläche [16] kann sowohl elektronisch als auch thermodynamisch beschrieben werden. Die Ausbildung des linearen und gleichrichtenden Kontaktes zwischen Metall und Halbleiter wurde in Abschnitt 3.1 unter Verwendung der Austrittsarbeit für Metalle als auch der Elektro-

nenaffinität für Halbleiter betrachtet und in Abbildungen 3.1a und 3.1b skizziert. Das elektrische Feld, welches durch die Ladungstrennung auf Grundlage der Differenz der Austrittsarbeiten bzw. Elektronenaffinitäten entsteht, erhöht die Reaktivität an der Grenzfläche durch die unterstützte Migration von Sauerstoffanionen oder von Metallkationen zur Grenzfläche. Im erstgenannten Fall wirkt sich das elektrische Feld positiv auf die Oxidation des Materials mit der kleineren Austrittsarbeit (größere Fermi-Energie  $E_F$ ) aus [115]. Thermodynamisch betrachtet, muss die freie Gibbs-Energie  $\Delta G$  für die an der Redoxreaktion beteiligten Oxide mit der Gibbs-Helmholtz-Gleichung bestimmt werden

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S, \quad (3.10)$$

welche auf der Bildungsenthalpie  $\Delta H$ , der Entropie  $\Delta S$  sowie der Temperatur  $T$  in K basiert. Die ermittelten Gibbs-Energien  $G$  der Edukte und Produkte werden nach

$$\Delta G = \sum G_{\text{Produkte}} - \sum G_{\text{Edukte}} \quad (3.11)$$

zur Bestimmung der bevorzugten Richtung einer Gleichgewichtsreaktion herangezogen. Hierbei liegt das Gleichgewicht für  $\Delta G > 0$  auf der Seite der Edukte und für  $\Delta G < 0$  auf der Seite der Produkte. Für die Oxidation eines Metalles (Me) durch ein in der Reaktion reduziertes binäres Oxid ( $\text{Me}'\text{O}_x$ ) gilt die folgende allgemeine Reaktionsgleichung



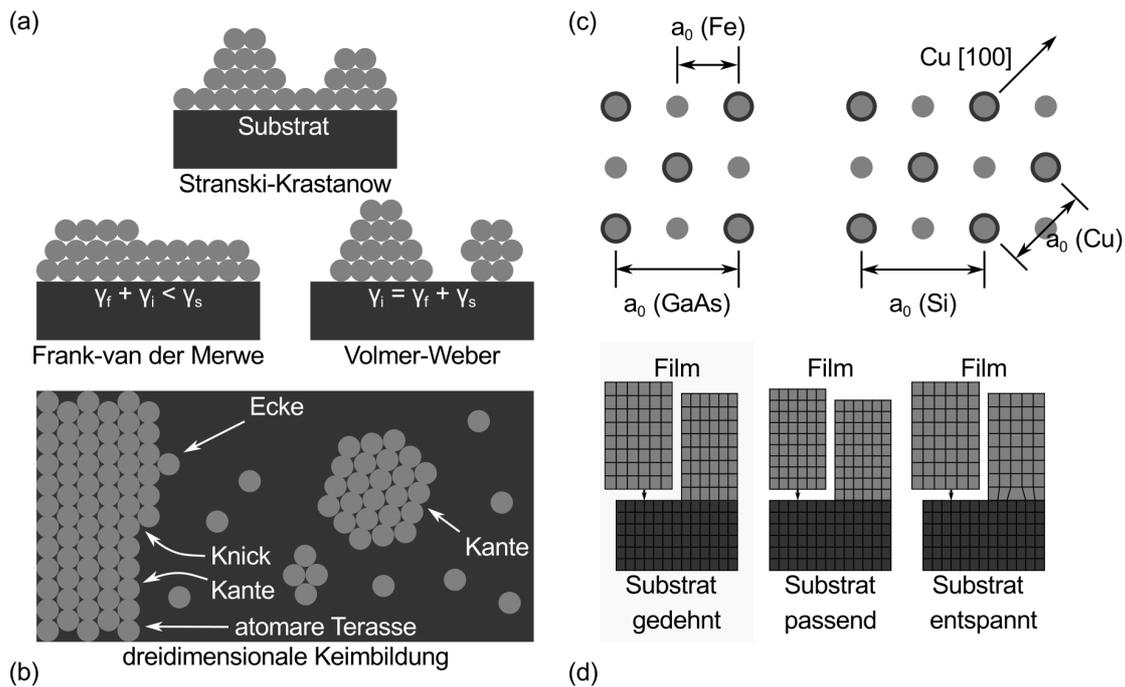
mit  $x > z$ . Hierbei wird davon ausgegangen, dass  $\text{Me}'\text{O}_x$  nicht komplett zu Me reduziert wird. Befindet sich das Gleichgewicht auf Seiten der Edukte, wird Me durch  $\text{Me}'\text{O}_x$  nicht oxidiert. Ist hingegen die Reaktion in Richtung der Reaktionsprodukte thermodynamisch bevorzugt ( $\Delta G < 0$ ), erfolgt eine Oxidation von Me in Verbindung mit einer Reduktion von  $\text{Me}'\text{O}_x$ .

Überträgt man diese Betrachtung auf die Stabilität von binären Oxiden  $\text{MeO}_x$  auf Silizium, so sind folgende Reaktionen zu erwarten [16]. Im ersten Fall wird das Oxid  $\text{MeO}_x$  bei gleichzeitiger Oxidation des Si zum elementaren Metall reduziert



Die zweite mögliche Reaktion beinhaltet hingegen auf Seiten der Produkte ein Metallsilizid  $\text{MeSi}$  und kann wie folgt beschrieben werden





**Abb. 3.4:** (a) Die drei Modelle der 2D-Keimbildung zeigen die beiden Grenzfälle der kompletten Bedeckung (Frank-van der Merwe) sowie des Inselwachstumes (Volmer-Weber). Hierbei bringt die Bildung einer Grenzfläche zum einen Energiegewinn (Schicht) und zum anderen einen Energieverlust (Insel). (b) Die Skizze der 3D Keimbildung zeigt die verschiedenen Positionen, an welchen das nächste Atom adsorbiert werden kann (nach [116]). (c) Die beiden Beispiele GaAs|Fe sowie Si|Cu verdeutlichen zwei Geometrien für die Heteroepitaxie (nach [116]). (d) Drei Modelle für die Gitteranpassung der Schicht an die Substratstruktur (nach [117]). Hierbei wird bei  $|f| > 0$  entweder das Kristallgitter der Schicht an der Grenzfläche gedehnt oder es erfolgt eine Entspannung desselben durch den Einbau von Defekten.

Stabil ist  $\text{MeO}_x$  innerhalb der Reaktionsgleichungen 3.13 und 3.14 nur, wenn das Gleichgewicht auf Seiten der Edukte zu finden ist. Die Stabilität ternärer Oxide auf Silizium kann für  $\text{SrTiO}_3$  wie folgt dargestellt werden [16]



Anhand von  $\Delta G_{1000\text{K}}^\circ = -80,052 \text{ kJ/mol}$  [16] lässt sich schlussfolgern, dass das Gleichgewicht auf der Seite der Silikat- und Silizidphase liegt.

### 3.3 Strukturelle Etablierung des Kontaktes bei der Schichtherstellung

Den primären Schritt der Schichtabscheidung bildet die Keimbildung des verdampften Materials aus der Gasphase auf der Oberfläche des Substrates [116, 117]. Können sich die am Substrat adsorbierten Teilchen auf der Oberfläche bewegen, um die Energie zu minimieren, so ist die Bildung von Keimen nicht kinetisch limitiert. Zur Einordnung der

**Tab. 3.2:** Strukturdaten von Eisen [118], Galliumarsenid [119], Kupfer [120] und Silizium [121] zur Bestimmung der Gitterfehlanpassung nach Gleichung 3.16. Nach dem Modell in Abbildung 3.4c geht für die Berechnung der Gitterfehlanpassung der Gitterparameter des Eisens an der Grenzfläche GaAs|Fe doppelt ein, wohingegen der Gitterparameter des Si an der Si|Cu-Grenzfläche halbiert und auf die  $[1\ 1\ 0]$ -Richtung projiziert wird. Die zugrunde liegenden Orientierungsbeziehungen sind für GaAs|Fe und Si|Cu aus [122] sowie [123] entnommen.

Verbindung	Raumgruppe	$a_0$ (Å)	Fehlanpassung $f$	Orientierungsbeziehung
Fe	$Im\bar{3}m$	2,86650	-0,0141	$(0\ 0\ 1)_{\text{Fe}} \parallel (0\ 0\ 1)_{\text{GaAs}}$
GaAs	$F\bar{4}3m$	5,65210		$[1\ 0\ 0]_{\text{Fe}} \parallel [1\ 0\ 0]_{\text{GaAs}}$
Cu	$Fm\bar{3}m$	3,61443	0,0624	$(0\ 0\ 1)_{\text{Si}} \parallel (0\ 0\ 1)_{\text{Cu}}$
Si	$Fd\bar{3}m$	5,43053		$[1\ 1\ 0]_{\text{Si}} \parallel [1\ 0\ 0]_{\text{Cu}}$

Art der Keimbildung wird die Bilanz der Oberflächenenergien der freistehenden Substratoberfläche  $\gamma_s$ , der einzelnen Schichtoberfläche  $\gamma_f$  sowie der Grenzfläche von Film und Substrat  $\gamma_i$  herangezogen. Die beiden Grenzfälle, welche anhand der vollständigen Benetzung als Frank-van der Merwe- und dem dreidimensionalen Inselwachstum als Volmer-Weber-Wachstum unterschieden werden, sind in Abbildung 3.4a visualisiert. Hierbei zeichnet das Schichtwachstum nach Frank-van der Merwe aus, dass die Summe von Filmoberflächen- und Grenzflächenenergie  $\gamma_f + \gamma_i$  im Vergleich zur Energie der freien Substratoberfläche  $\gamma_s$  kleiner ist. Durch das Benetzen der Substratoberfläche und der damit einhergehenden Bildung einer Grenzfläche folgt ein Energiegewinn, welcher sich in der vollständigen Benetzung der Substratoberfläche äußert. Für den Fall des Volmer-Weber-Wachstumes ist die Energie der Grenzfläche  $\gamma_i$  äquivalent zur Summe aus Substratoberflächen-  $\gamma_s$  und Grenzflächenenergie  $\gamma_i$ . Die Energieminimierung gebietet an dieser Stelle den Verzicht auf Grenzflächen und das Wachstum der Schicht in Form von dreidimensionalen Inseln. Eine Mischform der beiden Mechanismen ist das Stranski-Kastranow-Wachstum, welches sich nach dem Aufwachsen der ersten Einzelschichten in einer Änderung der energetischen Situation von Frank-van der Merwe- zu Volmer-Weber-Wachstum äußert (Abbildung 3.4a).

Die dreidimensionale Betrachtung der Keimbildung in Abbildung 3.4b zeigt eine einzelne Lage aus adsorbierten Atomen (hellgrau) auf einer geschlossenen Schicht (dunkelgraues Substrat). Beschriftet sind die verschiedenen Positionen für ein weiteres zu adsorbierendes Atom. Zur energetischen Betrachtung wird die Kantenenergie herangezogen. Diese wird durch die Anlagerung eines Atoms an einer Ecke oder Kante durch die Verlängerung dieser speziellen Kante erhöht. Keine Änderung der Kantenenergie bringt hingegen die Positionierung der Adsorbieratome an Ecken einer atomaren Terrasse, weil in diesem Fall die Länge der Kante unverändert bleibt. Die letztgenannte Stelle ist daher für das Schichtwachstum energetisch bevorzugt [116].

Das Wachstum einer einkristallinen Schicht auf einem einkristallinen Substrat wird als Epitaxie bezeichnet, hierbei wird zwischen Homo- (beide Materialien gleich) und Heteroepitaxie (Schicht und Substrat differieren) unterschieden. In Abhängigkeit vom Maß der Fehlanpassung

$$f = \frac{a_0(s) - a_0(f)}{a_0(f)} \quad (3.16)$$

zwischen den Gitterparametern von Substrat  $a_0(s)$  und Schicht  $a_0(f)$  versucht die Schichtstruktur die Strukturvorgabe des Substrates anzunehmen. In Abbildung 3.4c ist die Heteroepitaxie am Beispiel von Eisen (Fe) auf Galliumarsenid (GaAs) sowie Kupfer (Cu) auf Silizium (Si) dargestellt. Dabei wächst Fe in  $a_0 \times 2$  Symmetrie nach Gleichung 3.16 mit einer Gitterfehlanpassung von -0,0141 auf GaAs. Nach Rotation um  $45^\circ$  passt beispielsweise Cu nach Gleichung 3.16 mit einer Fehlanpassung von 0,0619 auf Si. Die Zusammenfassung der Strukturdaten [118–121] und Orientierungsbeziehungen [122, 123] zur Bestimmung der Gitterfehlanpassung zeigt Tabelle 3.2. Abgesehen von dem Fall der Homoepitaxie (siehe Abbildung 3.4d (Mitte)) weichen die Gitterparameter der Schicht und des Substrates zumeist voneinander ab. Die Anpassung der Kristallstruktur der Schicht an der Grenzfläche zum Substrat erfolgt bei Heteroepitaxie entweder durch eine Dehnung (siehe Abbildung 3.4d (links)) oder durch den Einbau einer hohen Defektdichte in den untersten Elementarzellen der Schicht, um anschließend mit ungedehnten Gitterparametern weiter zu wachsen (siehe Abbildung 3.4d (rechts)).

## 4 Synthese

Die innerhalb dieser Arbeit untersuchten Dünnschichtproben wurden mit unterschiedlichen reinraumbasierten physikalischen und chemischen Gasphasenabscheideprozessen hergestellt. Für die Proben, welche durch ihre Zusammensetzung im quasibinären Phasendiagramm SrO und TiO<sub>2</sub> (siehe Abbildung 2.2b) [37] eingeordnet werden können, wurde zum einen für die SrTiO<sub>3</sub>-ähnlichen Schichten die Elektronenstrahlverdampfung und das hochfrequente Sputtern vom keramischen, stöchiometrischen Target und zum anderen für das TiO<sub>2</sub> die Atomlagenabscheidung (ALD) verwendet. Die relevanten Prozessparameter für die Abscheidung des SrTiO<sub>3</sub> sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt. Die Herstellung der Proben aus dem binären Nb-O-Phasendiagramm (siehe Abbildung 2.1a) [22–24] konnte mittels reaktiver Kathodenzerstäubung vom metallischen Niobtarget in einer gemischten Ar/O-Atmosphäre realisiert werden.

### 4.1 Verdampfung

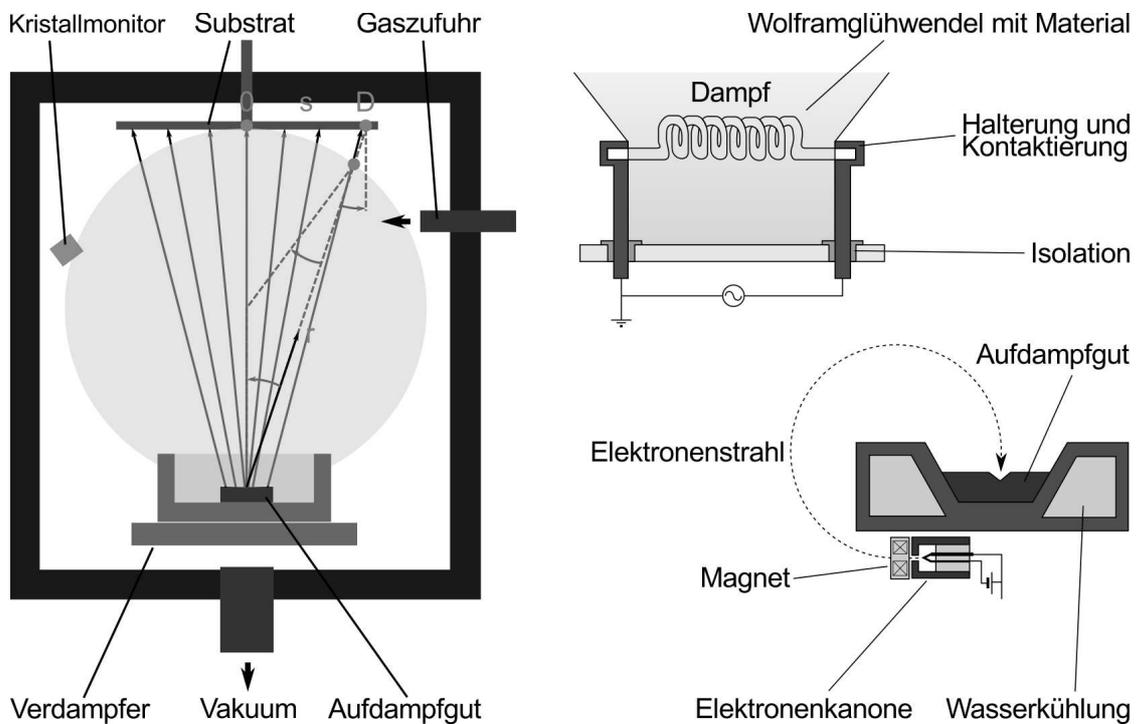
Die Überführung des Präkursormaterials in die Gasphase erfolgt durch thermisches Verdampfen. Hierzu kann das Erhitzen des Präkursors zum einen durch den elektrischen Widerstand und zum anderen durch den Beschuss mit einem Elektronenstrahl erfolgen. Eine schematische Zeichnung beider Quelltypen ist in Abbildung 4.1 dargestellt. In der idealen Geometrie des Verdampfungsprozesses mit homogener Schichtdicke befinden sich die Quelle sowie das Substrat auf dem Rand eines Kreises (siehe Abbildung 4.1). Da die Verdampfung aus einem konischen Tiegel gerichtet erfolgt, orientiert sich der Durchmesser des Kreises an der freien Weglänge  $\lambda$  der in die Gasphase überführten Präkursoratome bis zur ersten Kollision mit einem Teilchen der Restgasatmosphäre in der Vakuumkammer. Die freie Weglänge hängt hierbei von der Temperatur  $T$ , dem Druck  $p$  und dem Radius des Atomes  $r$  ab [125]:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi r^2} \frac{V}{N} \stackrel{p \cdot V = N \cdot k \cdot T}{=} \frac{1}{\sqrt{2}\pi r^2} \frac{kT}{p}. \quad (4.1)$$

Für die Sr<sup>2+</sup>-, Ti<sup>4+</sup>- und O<sup>2-</sup>-Ionen zur Herstellung des SrTiO<sub>3</sub> sind die freien Weglängen  $\lambda$  unter Verwendung des Arbeitsdruckes für das Elektronenstrahlverdampfen und die Kathodenzerstäubung sowie des Kammerbasisdruckes bei letzterer Methode für

**Tab. 4.1:** Prozessparameter der Elektronenstrahlverdampfung (EBE) und Kathodenzerstäubung (RF SP) sowie der Atomlagenabscheidung (ALD) zur Herstellung der in der Arbeit untersuchten Oxidschichten. Ergänzt sind die Parameter durch die charakteristischen Teilchenenergien für die beiden Methoden der physikalischen Gasphasenabscheidung [124] und für die ALD.

Parameter	EBE	RF SP	ALD
Material	SrTiO <sub>3</sub>	SrTiO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
Basisdruck $p_0$ (mbar)	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$< 10^{-7}$	–
Arbeitsdruck (mbar)	–	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-1}$
Strahlstrom (mA)	50	–	–
Prozessleistung (W)	239	150	–
Beschichtungsdauer (s)	600	7600	–
Oberflächentemperatur (°C)	67	29	250
Abscheiderate (nm/s)	0,242	0,017	–
Teilchenenergie (eV)	0,1–0,5	1,0–100	0,1



**Abb. 4.1:** Schematische Darstellung der zwei Quelltypen für die Verdampfung: Widerstands- und Elektronenstrahlverdampfer. Des Weiteren sind die geometrischen Zusammenhänge zwischen Präkursorziel und Substrat sowie dem Kristallmonitor innerhalb der Vakuumkammer zu erkennen.

**Tab. 4.2:** Mittlere freie Weglänge  $\lambda$  für verdampfte Ionen des Präkursors in der physikalischen Gasphasenabscheidung. Für die Atomradien  $r$  wurde ein Ionenradius für  $\text{Sr}^{2+}$  von  $1,58 \text{ \AA}$  (12-fach koordiniert), für  $\text{Ti}^{4+}$  von  $0,745 \text{ \AA}$  (6-fach koordiniert) und für  $\text{O}^{2-}$  von  $1,21 \text{ \AA}$  (2-fach koordiniert) angenommen [126].

Druck $p$ (mbar)	Freie Weglänge $\lambda$ (m)			Abscheidemethode
	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Ti}^{4+}$	$\text{O}^{2-}$	
$5,0 \cdot 10^{-5}$	$7,298 \cdot 10^{+0}$	$3,283 \cdot 10^{+1}$	$1,244 \cdot 10^{+1}$	Elektronenstrahl
$7,6 \cdot 10^{-3}$	$4,801 \cdot 10^{-2}$	$2,160 \cdot 10^{-1}$	$8,187 \cdot 10^{-2}$	Sputtern: Arbeitsdruck
$5,8 \cdot 10^{-8}$	$6,291 \cdot 10^{+3}$	$2,830 \cdot 10^{+4}$	$1,073 \cdot 10^{+4}$	Sputtern: Basisdruck

$T = 293,15 \text{ K}$  berechnet (Tabelle 4.2). Die verwendeten Teilchenradien entsprechen den Ionenradien für 12-fache ( $\text{Sr}^{2+}$ ), 6-fache ( $\text{Ti}^{4+}$ ) sowie 2-fache Koordination ( $\text{O}^{2-}$ ) [126]. Durch die zu den Abmessungen der Vakuumkammer vergleichbar großen freien Weglängen  $\lambda$  kann mittels Elektronenstrahlverdampfung eine relativ gute Kantenabdeckung erreicht werden. Da die verdampften Teilchen das Substrat allerdings mit einer Energie von nur  $0,1 \text{ eV}$  bis  $0,5 \text{ eV}$  erreichen [124], ist ein Positionswechsel auf dem Substrat danach nahezu ausgeschlossen. In Abhängigkeit von der Position  $l$  entlang des Substratradius  $s$  kann die abgeschiedene Schichtdicke für ein planparalleles Substrat in Abhängigkeit von der abgeschiedenen Masse  $M_e$  und dem minimalen Abstand  $h$  zwischen Quelle und Substrat berechnet werden [125]. Dabei wird in Betracht gezogen, dass mit  $l = 0$  nur ein Punkt des Substrates mit der Quelle die geometrische Bedingung für eine homogene Schichtdicke erfüllt. Für eine Punktquelle im Mittelpunkt des Kreises erhält man für die realisierte Dicke  $d$  und die Dichte  $\rho$  der Schicht in Abhängigkeit von der Substratposition  $l$  und dem Abstand  $h$  von Tiegel und Teller (Kreisradius)

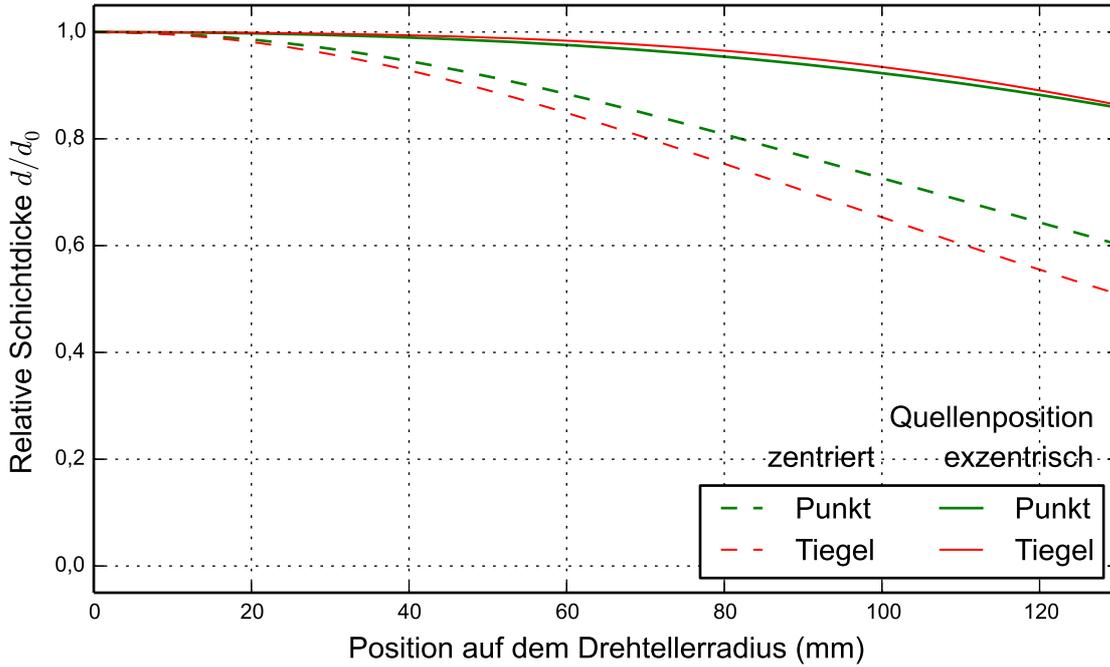
$$d = \frac{M_e}{4\pi\rho h^2 [1 + (l/h)^2]^{3/2}}. \quad (4.2)$$

Nimmt man eine punktförmige Quelle auf dem Kreis an, so wird die entlang des tangential angeordneten Substrates abgeschiedene Dicke  $d$  durch

$$d = \frac{M_e}{\pi\rho h^2 [1 + (l/h)^2]^2} \quad (4.3)$$

beschrieben. Die Erweiterung dieses Zusammenhanges für die Schichtdicke  $d$  auf eine Quelle, die aus einer planaren Scheibe vieler punktförmiger Quellen besteht, ergibt sich zu

$$d = \frac{M_e}{2\pi\rho s^2} \left\{ 1 - \frac{1 + (l/h)^2 - (s/h)^2}{\sqrt{[1 - (l/h)^2 + (s/h)^2]^2 + 4(l/h)^2}} \right\}. \quad (4.4)$$



**Abb. 4.2:** Darstellung der Variation der Schichtdicke über den Radius des Drehtellers für den Fall der zentrierten Quelle nach Gleichungen 4.5 und 4.7 sowie die reelle, exzentrisch angeordnete Quellposition nach Gleichungen 4.2 und 4.4.

Hierbei beschreibt  $s'$  den Radius der Quelle. Befindet sich das zu verdampfende Material unterhalb der Rotationsachse des Drehtellers, so erhält man für  $l = 0$  die maximale Schichtdicke  $d_0$  am Punkt 0 (siehe Abbildung 4.1) und kann die Abweichung der Schichtdicke als Funktion von  $l$  als relative Dicke  $d/d_0$  ausdrücken. Für eine Punktquelle im Mittelpunkt des Kreises folgt

$$\frac{d}{d_0} = \frac{1}{(1 + (l/h)^2)^{3/2}}, \quad (4.5)$$

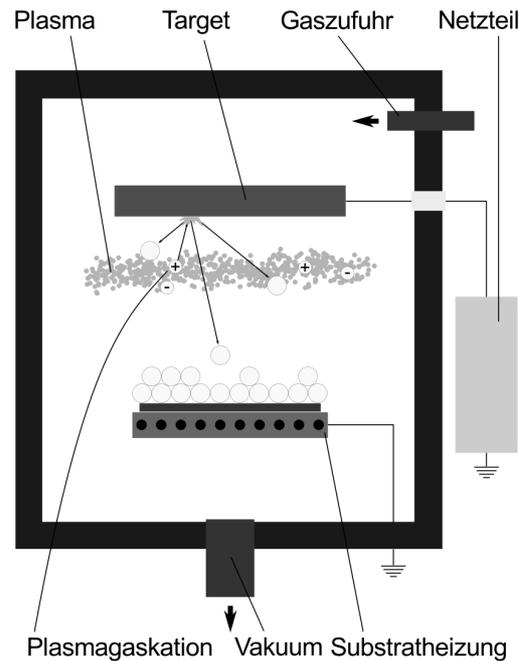
für eine Quelle, die auf dem Äußeren des Kreises angeordnet ist

$$\frac{d}{d_0} = \frac{1}{(1 + (l/h)^2)^2} \quad (4.6)$$

und für einen realen Elektronenstrahlverdampfungsguttiegel, welcher als planare Scheibe angenommen wird [125]

$$\frac{d}{d_0} = \frac{1 + (s'/h)^2}{(1 + (l/h)^2)^2 + (1 - (l/h)^2)(s'/h)^2}. \quad (4.7)$$

Hierbei beschreiben wiederum  $h$  den Radius des Kreises, auf dessen Umfang Quelle und Substrat angeordnet sind,  $s$  den Radius des Substrathalters und  $l$  eine Position entlang des Radius zwischen den Punkten 0 und D (siehe Abbildung 4.1). Der Durchmesser des Tiegels wird durch den Parameter  $2s'$  ausgedrückt. Für das verwendete



**Abb. 4.3:** Skizze einer Sputterabscheidungskammer. Die Ansteuerung des Targets kann mit Gleich- (DC) und Wechselstrom (AC) erfolgen. Letzteres ermöglicht das Sputtern von isolierenden Materialien.

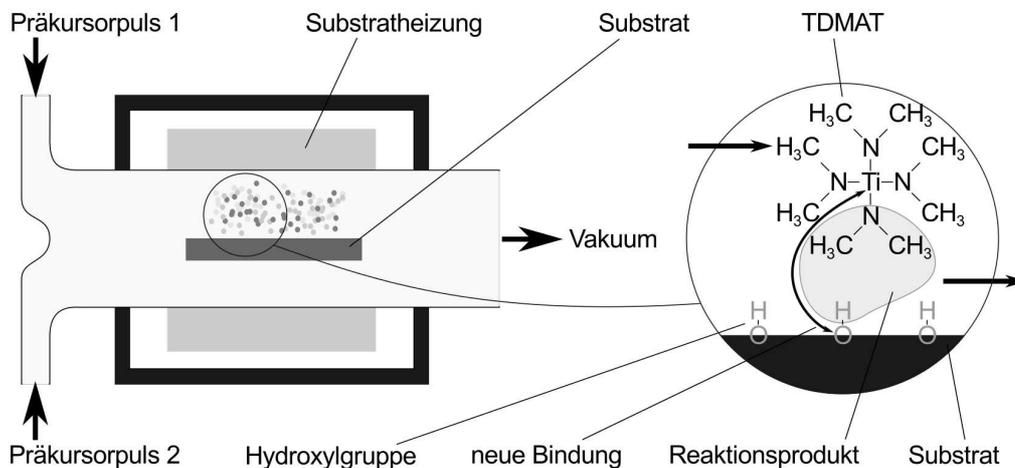
Setup ( $h = 260 \text{ mm}$ ,  $s = 130 \text{ mm}$ ,  $s' = 6 \text{ mm}$ ) ist die Entwicklung der Schichtdicke für die Gleichungen 4.5, 4.6 und 4.7 in Abbildung 4.2 dargestellt. Deutlich zeigt sich die maximale Abweichung  $d/d_0$  von circa 50%. Rückt man die Quelle aus der  $y$ - $z$ -Ebene heraus, führt die Rotation des Probentellers zu einer verbesserten Homogenität der Schichtdickenentwicklung entlang des Radius' des Targets. Den zugehörigen Verlauf der Dicke  $d$  nach Normierung auf den Maximalwert  $d_0$  zeigt die Abbildung 4.2 für eine Auslenkung der Quelle um 135 mm unter Verwendung der Gleichungen 4.2, 4.3 und 4.4. Hierbei weicht die Schichtdicke  $d$  nur noch um knapp 16% vom Maximum ab.

## 4.2 Kathodenzerstäubung

Wie in Abbildung 4.3 skizziert, werden die Atome des Präkursormaterials durch Beschuss mit Ionen eines Edelgasplasmas aus dem Target herausgeschlagen. Damit dieses Plasma gezündet werden kann, wird Argon in das Basisvakuum von circa  $10^{-8} \text{ mbar}$  eingeleitet, bis ein Arbeitsdruck im Bereich von  $10^{-3} \text{ mbar}$  entsteht. Bedingt durch das schlechte Vakuum beträgt die freie Weglänge  $\lambda$  bei der Kathodenzerstäubung nur wenige Zentimeter. Die Präkursorteilchen in der Gasphase bewegen sich damit durch die vielen Kollisionen ungerichtet und es erfolgt eine Beschichtung der gesamten Sputterkammer. Gleichzeitig ist aufgrund des kleinen  $\lambda$  nur eine schlechte Kantenabdeckung realisierbar. Da die Präkursorionen mit einer Energie von 1 eV bis 100 eV das Substrat

**Tab. 4.3:** Zusammensetzung der durch reaktives Sputtern vom metallischen Nb-Target hergestellten Nioboxid-Schichten [35].

Mögliche Stöchiometrie	O <sub>2</sub> /Ar Verhältnis	Zusammensetzung
A	0,13	NbO <sub>2-x</sub> + NbO <sub>2</sub>
B	0,26	NbO <sub>2</sub> + Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
C	0,40	Nb <sub>2</sub> O <sub>5-x</sub> + Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
D	0,67	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>



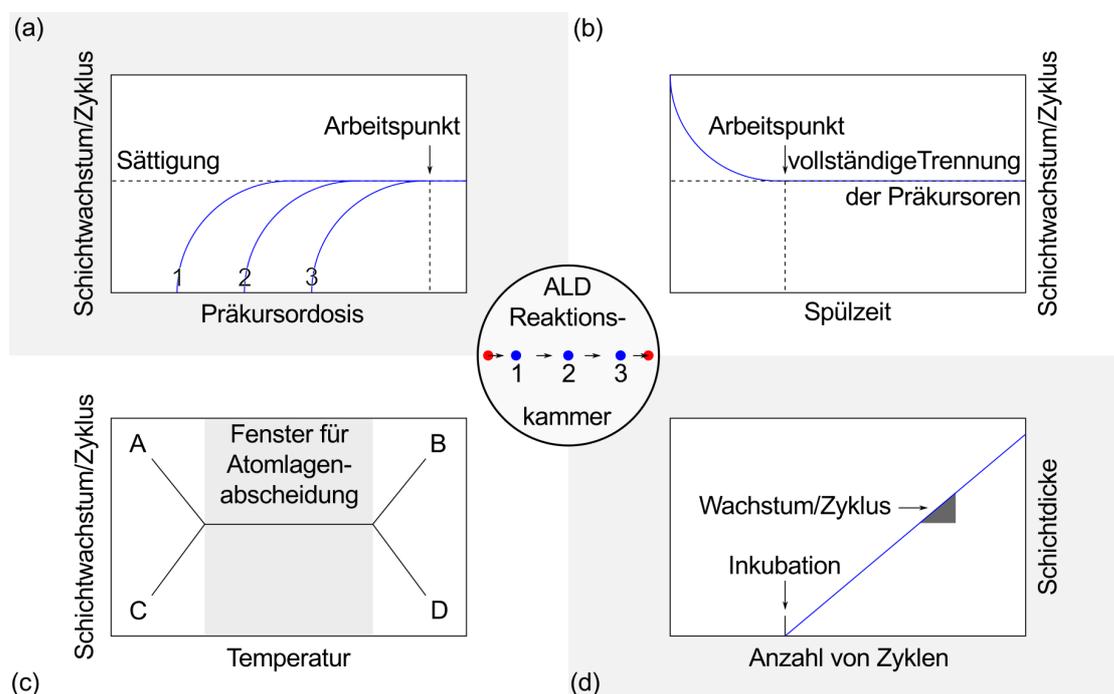
**Abb. 4.4:** Der generelle Aufbau einer ALD-Kammer sowie das ALD-Prinzip am Beispiel der TiO<sub>2</sub>-Abscheidung mittels TDMAT [129].

erreichen [124], kann es hier sowohl zu einer erhöhten Beweglichkeit der Atome auf der Substrat- oder Schichtoberfläche als auch zu einer Beschädigung durch Rückspütern kommen. Die freien Weglängen  $\lambda$  für das Beispiel der Kathodenzerstäubung bei einem Arbeitsdruck von  $7,6 \cdot 10^{-3}$  mbar und einem Basisdruck von  $5,8 \cdot 10^{-8}$  mbar ist in Tabelle 4.2 dargestellt. Ergänzt man die Plasmaatmosphäre um Sauerstoff oder Stickstoff, so können mit einem metallischen Target sowohl Oxide als auch Nitride hergestellt werden [35, 82]. Dabei kann beispielsweise das Ar/O<sub>2</sub>-Verhältnis genutzt werden, um die Stöchiometrie des Oxides und damit die Leitfähigkeit einzustellen (siehe Tabelle 4.3 und Vergleich Abbildung 2.4) [35]. Die Details zum reaktiven Nioboxidsputterprozess sind in den Dissertationsschriften von Herrn Dr. Hannes Mähne und Herrn Dr. Helge Wylezich niedergeschrieben [127, 128].

## 4.3 Atomlagenabscheidung

Den schematischen Aufbau einer Anlage zur Atomlagenabscheidung (im Englischen *atomic layer deposition* – ALD) zeigt Abbildung 4.4. Die Trennung der Zuleitungen der verschiedenen Präkursoren verhindert die Verstopfung des Vakuumsystemes durch unkontrollierte Reaktionen in der Gasphase außerhalb der Reaktionskammer. Innerhalb dieser schafft die Heizung des Substrates die Voraussetzung für reproduzierbare Bedingungen. Weiterhin kann durch eine erhöhte Temperatur des Substrates der Grad der Kristallisation der Dünnschicht beeinflusst werden. Die Reaktion des Tetraakis(dimethylamido)titanium(IV) (TDMAT) mit der Summenformel  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_4\text{Ti}$  mit der hydroxylierten Oberfläche des Substrates ist innerhalb der Detailansicht des Probenraumes dargestellt. Durch die ausschließliche Limitierung der Abscheiderate durch die Reaktion des Präkursors an der Oberfläche kann eine sehr gute Kantenabdeckung, jedoch kein geschlossenes Wachstum der Schicht, erreicht werden. Letzteres wird bedingt durch die sterische Abschattung von Reaktionsplätzen durch die Liganden des Metallpräkursors. Gleichzeitig kann ein nennenswerter Energieübertrag durch die Präkursormoleküle an der Oberfläche nur durch ein unterstützendes Plasma realisiert werden [124].

Die zur Optimierung eines ALD-Prozesses notwendigen Schritte sind in Abbildung 4.5 schematisch zusammengestellt. Hierbei ist die Messung der Schichtdicke in Abhängigkeit von der Anzahl der ALD-Zyklen maßgeblich für die Bewertung des Prozesses. Die Dauer der jeweiligen Präkursorpulse entspricht der Zeit, welche für das Erreichen einer vollständigen Bedeckung an allen Stellen der Oberfläche des Substrates benötigt wird (siehe Abbildung 4.5a). Die Spülzeit nach jedem Präkursorpuls muss mindestens so lange gewählt werden, bis alle Moleküle des letzten Reaktionsschrittes aus der Kammer entfernt sind, damit keine unerwünschten Reaktionen die Schichtdicke vergrößern (siehe Abbildung 4.5b). Unter Berücksichtigung der ermittelten Puls- und Spülzeiten existiert ein Substrattemperaturfenster, für welches parasitische Reaktionen wie die Kondensation (A), die Zersetzung (B), die unvollständige Reaktion (C) und die Desorption der Präkursoratome von der Oberfläche nicht auftreten (siehe Abbildung 4.5c). Innerhalb dieses Temperaturregimes ist die Schichtdicke direkt proportional zur Anzahl der Zyklen und unabhängig von der Substrattemperatur. Aus der Schichtdickenentwicklung in Abhängigkeit von der Zahl der Zyklen kann das Wachstum pro Zyklus (im Englischen *growth per cycle*, GPC) aus dem Anstieg der Regressionsgerade bestimmt werden (siehe Abbildung 4.5d). Diese Parameter wurden für den  $\text{TiO}_2$ -Prozess innerhalb der Bachelorarbeit von Frau Theresa Moebus bestimmt [130] und anschließend veröffentlicht [129].



**Abb. 4.5:** Die notwendigen Schritte zur Etablierung eines ALD-Prozesses: (a) Bestimmung der Präkursorpulsdauer für die Sättigung des Schichtwachstums bezüglich ausgewählter Punkte innerhalb der Kammer, (b) Optimierung der Spülzeiten für die chemische Trennung der einzelnen Präkursoren, (c) Ermittlung eines Temperaturfensters mit einer konstanten Wachstumsrate und (d) Determinieren des Schichtdickenwachstums pro ALD-Zyklus für die in (a), (b) und (c) ausgewählten Prozessparameter. Außerhalb des Temperaturfensters für die ALD kann der Präkursor (A) kondensieren, (B) sich zersetzen, (C) nur unvollständig reagieren oder (D) vom Substrat/der Schicht desorbieren. Die maßgebende Geometrie der Reaktionskammer zeigt den Ein- und Auslass (links und rechts, rot) sowie drei verschiedene Probenpositionen (1–3, blau).

## 5 Charakterisierung

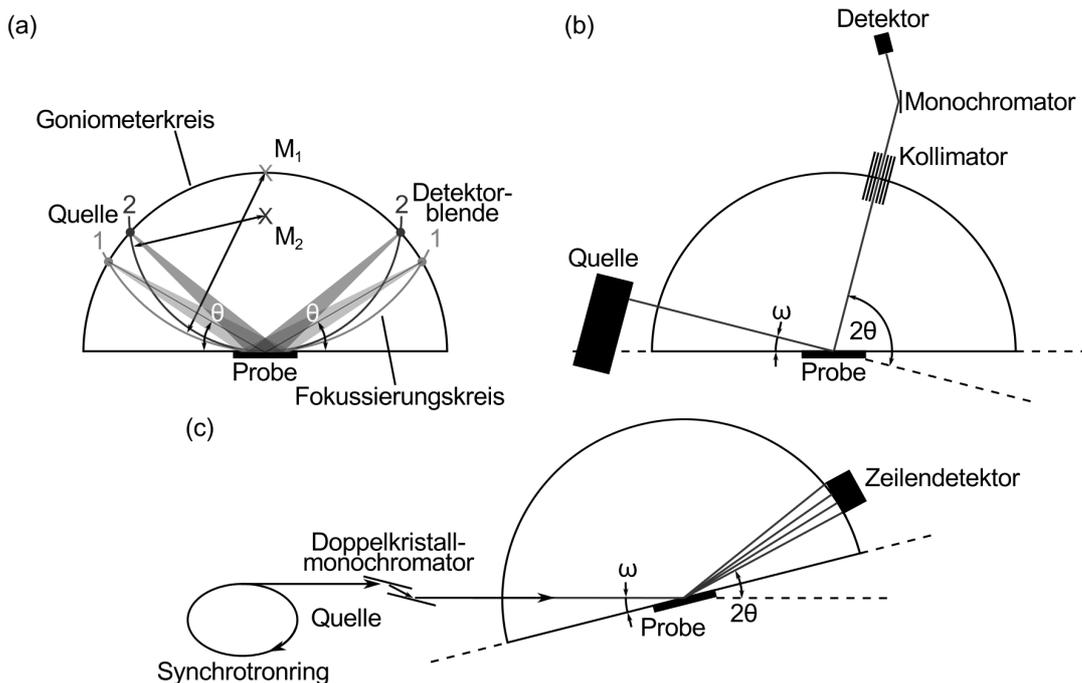
### 5.1 Röntgenmethoden

**Historischer Hintergrund** – Die Grundlage für die Analytik mittels Röntgenstrahlung bildet die Entdeckung der nach ihm benannten (X-)Strahlen durch Wilhelm Conrad Röntgen im Jahr 1895 (Nobelpreis 1901) [131]. Ein Meilenstein für die moderne Materialforschung bedeutete das erste Röntgenbeugungsexperiment an einem  $\text{SiO}_2$ -Kristall durch Max von Laue, Walter Friedrich und Paul Knipping im Jahr 1912 (Nobelpreis 1914 für Max von Laue) gefolgt von der ersten Röntgenstrukturlösung durch William Lawrence Bragg und seinen Vater William Henry Bragg (Nobelpreis 1915) auf Grundlage des nach ihnen benannten Zusammenhanges zur Interferenz der Röntgenstrahlen der Wellenlänge  $\lambda$  an Netzebenen des Abstandes  $d$  im Beugungsexperiment bei einem charakteristischen Braggwinkel  $\theta$  für eine bestimmte Beugungsordnung  $n$ :

$$n\lambda = 2d \sin(\theta). \quad (5.1)$$

**Röntgenbeugung** – Die fokussierende Bragg-Brentano-Geometrie (siehe Abbildung 5.1a) stellt eine Möglichkeit zur Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugung dar. Im Experiment sind die Winkel des ein- ( $\theta$ ) und ausfallenden Strahles ( $\theta$ ) gleich ( $\theta/\theta$ -Geometrie) und damit nur Netzebenen mit der Normalen senkrecht zur Oberfläche messbar. Die Geometrie wird zum einen charakterisiert durch den Goniometerkreis, auf welchem sich die Röntgenquelle sowie die Detektorblende befinden und zum anderen durch den Fokussierungskreis, welcher Röhre, Detektor und beleuchtete Probe verknüpft. Im Bereich der Beugungswinkel  $2\theta$  von circa  $10^\circ$  und größer wird nach Gleichung 5.1 die konstruktive Interferenz der Röntgenstrahlen am Kristallgitter der untersuchten Probe aufgenommen.

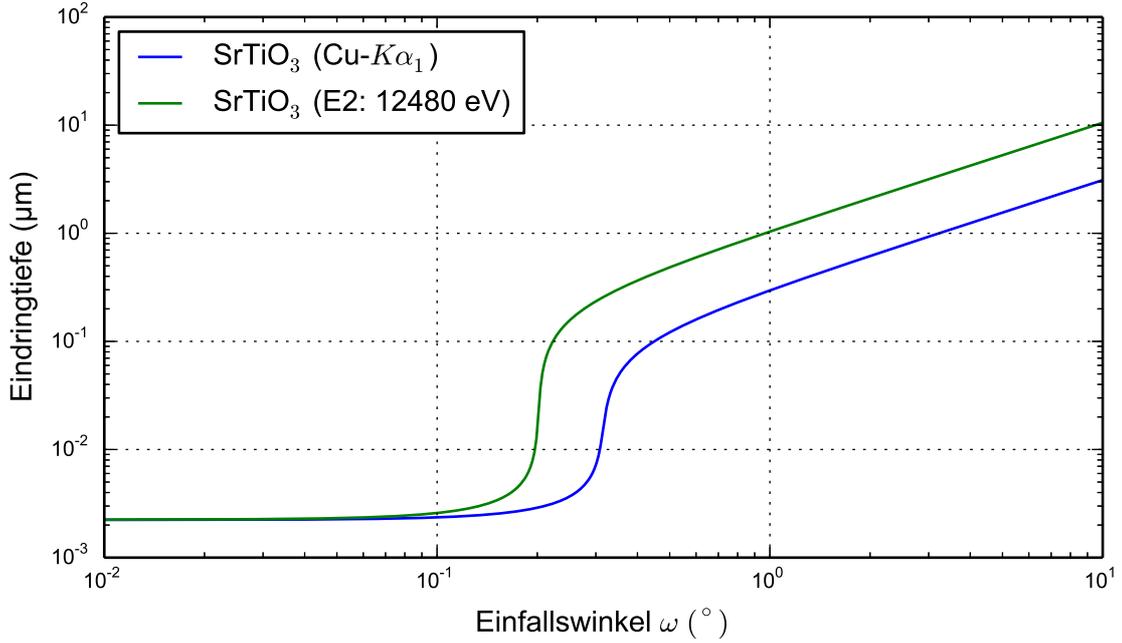
**Röntgenreflektometrie** – Für die Dünnschichtanalytik wird vor allem die Kleinwinkelstreuung in der  $\theta/2\theta$  Geometrie verwendet. Hierbei nutzt man die Unterschiede aufeinander folgender Dünnschichten bezüglich ihrer Elektronendichte und ihres Brechungsindex, um durch Reflexion an der Oberfläche sowie an den weiteren Grenzflächen durch Überlagerung der reflektierten Strahlen ein periodisches Interferenzmus-



**Abb. 5.1:** Röntgenbeugungsgeometrien: (a) fokussierende  $\theta/\theta$ -Geometrie, (b)  $\omega/2\theta$  Parallelstrahlgeometrie für die Dünnschichtanalytik im streifenden Einfall und (c) die Beugungsgeometrie am Synchrotron-Ring DORIS III (HASYLAB bei DESY) unter Verwendung eines Zeilendetektors mit fixem Beugungswinkel  $2\theta$ .

ter zu erzeugen. Aus der Periodendauer der Oszillationen kann die Schichtdicke der einzelnen Schichten bestimmt werden. Hierbei wird die maximal bestimmbare Schichtdicke durch das Auflösungsvermögen des Diffraktometers festgelegt. Die Rauigkeit an der Oberfläche und den Grenzflächen kann durch die Auswertung des Abklingens der Oszillationen sowie des generellen Abfalles der reflektierten Intensität charakterisiert werden. Erreichen Röntgenstrahlen mit einem Einfallswinkel  $\theta$  kleiner als ein kritischer Winkel  $\alpha_c$  die Probe, tritt externe Totalreflexion auf und ein Großteil der Strahlen wird direkt zum Detektor gestreut.

**Röntgenbeugung mit kleinen Einfallswinkeln** – Zur strukturellen Beschreibung dünner Schichten verwendet man anstelle der symmetrischen  $\theta/\theta$  die asymmetrische  $\omega/2\theta$  Geometrie und nutzt die vergleichbar geringe Eindringtiefe der Röntgenstrahlen bei kleinen Einfallswinkeln  $\omega$  aus, um die dominierenden Signale des Substrates zu unterdrücken. In Abbildung 5.2 erkennt man den Verlauf der Eindringtiefe von  $\text{Cu } K\alpha_1$  und Synchrotronstrahlung (12480 eV) als Funktion des Einfallswinkels für das Probenmaterial  $\text{SrTiO}_3$  [132]. Aufgetragen ist die Beprobungstiefe, in welcher die Röntgenintensität im Vergleich zur Oberfläche durch die Absorption in der Probe auf  $1/e$  abgenommen hat. Diese ist nicht nur abhängig vom Einfallswinkel  $\omega$  der Röntgenstrahlen, sondern auch von der Dichte  $\rho$  des Materials. Während der Einfallswin-



**Abb. 5.2:** Darstellung der Entwicklung der Eindringtiefe der Röntgenstrahlen für zwei Photonenenergien ( $\text{Cu-K}\alpha_1$  sowie 12480 eV) für  $\text{SrTiO}_3$  (Dichte  $5,13 \text{ g/cm}^3$  [41]).

kel  $\omega$  im Beugungsexperiment konstant bleibt, wird der Beugungswinkel  $2\theta$  ausschließlich über die Bewegung des Detektors eingestellt. Im Gegensatz zur Bragg-Brentano-Beugungsgeometrie liegt der Beugungsvektor damit nicht ausschließlich parallel zur Normalen der Oberfläche.

**Rietveld-Methode** – Aus der Lage der Intensitätsmaxima als Funktion des Beugungswinkels kann die Kristallstruktur qualitativ durch den Vergleich mit Referenzdiffraktogrammen bestimmt werden. Die quantitative Auswertung erfolgt vor allem unter Verwendung der Rietveld-Methode. Diese basiert auf der Anpassung einer modellierten Intensitätsverteilung für eine Auswahl an kristallinen Phasen  $j$  bezüglich der experimentell ermittelten Beugungsdaten mit dem Ziel der Minimierung der Differenz aus experimentellem Beugungsmuster und der berechneten Intensitätsverteilung auf Grundlage des Strukturfaktors  $F_{hkl}^j$ , der Multiplizität  $m_{hkl}^j$  eines Satzes von  $hkl$ -Netzebenen, des Lorentzfaktors  $L_{hkl}^j$ , des Polarisierungsfaktors  $P_{hkl}^j$ , der Absorption  $A$  der Röntgenstrahlen in der Probe, der Profilformfunktion  $\phi(2\theta_i^j - 2\theta_{hkl}^j)$  sowie des Verlaufes des Untergrundes  $I_b$  [133]

$$I = S \sum_j \sum_{hkl} |F_{hkl}^j|^2 \cdot m_{hkl}^j \cdot L_{hkl}^j \cdot P_{hkl}^j \cdot A \cdot \phi(2\theta_i^j - 2\theta_{hkl}^j) + I_b. \quad (5.2)$$

Gleichung 5.2 zeigt eine doppelte Summe. Zum einen wird mittels  $\sum_{hkl}$  über alle Netzebenen  $hkl$  einer bestimmten kristallinen Phase und zum anderen durch  $\sum_j$  über

**Tab. 5.1:** Die Multiplizität  $m_{hkl}^j$  der einzelnen Netzebenenscharen für das kubische SrTiO<sub>3</sub> [41] als Funktion der Millerschen Indizes ( $h, k, l$ ) < 3. Die Tabelle wird komplettiert durch die Nennung des entsprechenden Beugungswinkels  $2\theta$  (Strahlung: Cu- $K_\alpha$ ) und des Netzebenenabstandes  $d$ .

$h$	$k$	$l$	$2\theta$ (°)	$d$ (Å)	Multiplizität
1	0	0	22,80	3,9010	6
1	1	0	32,46	2,7584	12
1	1	1	40,03	2,2522	8
2	0	0	46,56	1,9505	6
2	1	0	52,45	1,7446	24
2	1	1	57,90	1,5926	24
2	2	0	67,97	1,3792	12
2	2	1	72,72	1,3003	24
2	2	2	86,40	1,1261	8

die verschiedenen in der Probe auftretenden Phasen  $j$  summiert. Die Multiplikation mit dem Skalierungsfaktor  $S$  passt die berechneten auf die experimentellen Intensitätswerte unter Berücksichtigung der Primärintensität der Röntgenstrahlen sowie des Gewichtsanteiles jeder einzelnen kristallinen Phase  $j$  innerhalb der Probe an [134]. Einige wichtige Parameter der Anpassung werden im Folgenden in kurzen Abschnitten mit Blick auf die Beugungsexperimente am Synchrotron und im Labor erläutert.

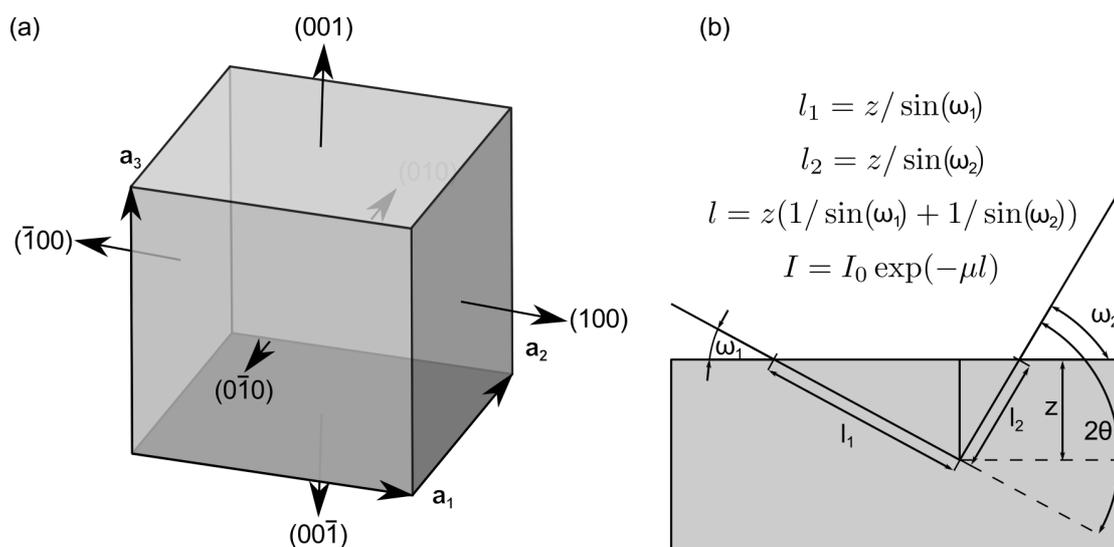
**Multiplizität** – Die Multiplizität  $m_{hkl}^j$  beschreibt die Anzahl symmetrieäquivalenter Netzebenen zu einem  $hkl$  Index innerhalb einer Kristallstruktur  $j$ . Für das Beispiel des kubischen SrTiO<sub>3</sub> [135] sind die Multiplizitäten der Netzebenen für  $h, k$  und  $l < 3$  in Tabelle 5.1 dargestellt. Für das Beispiel des 100 Satzes von Netzebenen zeigt die Abbildung 5.3a alle sechs symmetrieäquivalenten Netzebenen.

**Lorentzfaktor** – Der Lorentzfaktor  $L_{hkl}^j$  beschreibt für eine Einkristallmessung die Geschwindigkeit  $v_{hkl}$ , in welcher ein reziproker Gitterpunkt die Ewaldkugel passiert und damit die Beugungsbedingung für eine kristalline Phase  $j$  erfüllt [136]

$$L_{hkl} = 1/v_{hkl}. \quad (5.3)$$

**Polarisationsfaktor** – Der Polarisationsfaktor  $P_{hkl}^j$  beschreibt die Polarisation der Röntgenstrahlung durch die Beugung an den Atomen des Kristallgitters. Die Abhängigkeit vom Beugungswinkel  $2\theta$  beschreibt der folgende Zusammenhang [137]:

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}. \quad (5.4)$$



**Abb. 5.3:** Darstellung der (a) Multiplizität  $m_{100}^{\text{SrTiO}_3}$  der  $\{100\}$  SrTiO<sub>3</sub>-Netzebenen sowie (b) der Absorptionskorrektur der Intensität in Abhängigkeit vom Ein- ( $\omega_1$ ) und Ausfallswinkel ( $\omega_2$ ).

Innerhalb der Rietveld-Software Topas (Bruker) sind der Lorentzfaktor und der Polarisationsfaktor als Korrektur der Lorentzpolarisierung in Form des folgenden Zusammenhanges implementiert [138]

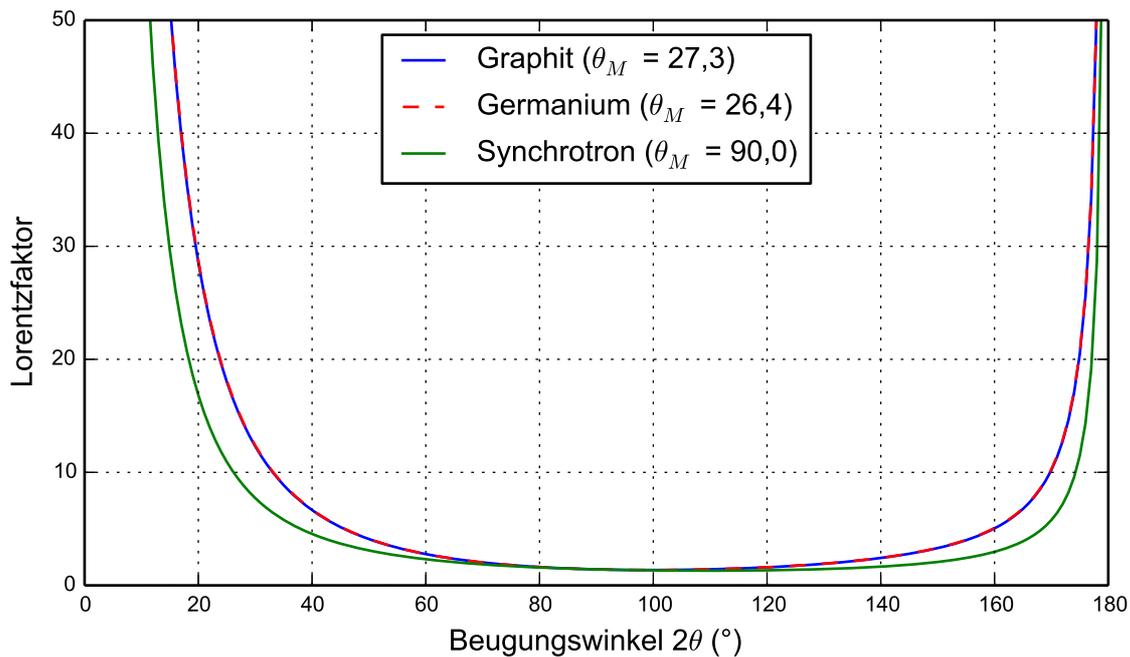
$$L_{hkl} = \frac{1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_M}{\sin \theta \sin 2\theta}. \quad (5.5)$$

Für Synchrotron-Strahlung wird von komplett polarisiertem Licht ausgegangen und die Polarisierung  $\theta_M$  mit  $90^\circ$  [138] angenommen. Damit ergibt sich der in Abbildung 5.4 dargestellte Zusammenhang für die Winkelabhängigkeit des Lorentzpolarisationsfaktors

$$L_{hkl} = \frac{1}{\sin \theta \sin 2\theta}. \quad (5.6)$$

Vergleichend sind auch die am Laborgerät mittels Monochromatoren erreichbaren  $L_{hkl}$  aufgetragen.

**Absorption** – Die Änderung der Absorption der Röntgenstrahlen bei unterschiedlichem Beugungswinkel  $2\theta$  erfordert eine Korrektur der Intensität aufgrund der unterschiedlichen Eindringtiefe. Die Verknüpfung zum Material erfolgt über dessen linearen Absorptionskoeffizienten  $\mu$ . Dieser ist als Quotient mit der Dichte  $\rho$  in Tabelle 5.2 als Massenschwächungskoeffizient  $\frac{\mu}{\rho}$  für die einzelnen Elemente des SrTiO<sub>3</sub> zusammengefasst. Die Darstellung 5.3b zeigt den Strahlengang durch die Probe bezogen auf den Einfallswinkel  $\omega_1$ , den Ausfallswinkel  $\omega_2$ , die Eindringtiefe  $z$  und die beiden resultierenden Weglängen  $l_1$  und  $l_2$ . Über das Lambert-Beersche Gesetz kann die gebeugte



**Abb. 5.4:** Darstellung des Lorentzfaktors  $L_{hkl}$  im Beugungswinkelbereich  $2\theta$  von  $0^\circ$  bis  $180^\circ$ . Die Auswahl des Polarisierungsfaktors  $\theta_M$  entspricht den im Labor verwendeten Röntgenoptiken und dem vereinfachten Ansatz für Synchrotronstrahlung [138].

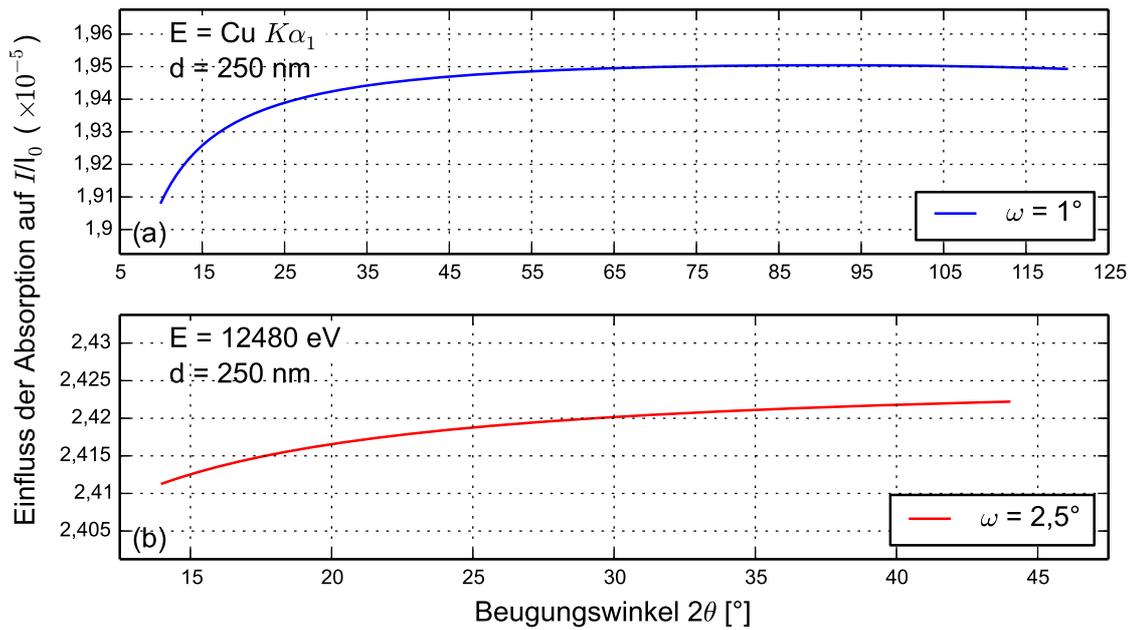
**Tab. 5.2:** Aufstellung der Massenschwächungskoeffizienten  $\mu$  für Sr, Ti, O und  $\text{SrTiO}_3$  für die Röntgenenergien 8047,78 eV und 12480 eV entnommen aus [132]. Der Wert für  $\text{SrTiO}_3$  ergibt sich bezüglich der Zusammensetzung als gewichtete Summe der einzelnen Elemente.

	$\mu_{\text{Sr}}$ ( $\text{cm}^2\text{g}^{-1}$ )	$\mu_{\text{Ti}}$ ( $\text{cm}^2\text{g}^{-1}$ )	$\mu_{\text{O}}$ ( $\text{cm}^2\text{g}^{-1}$ )	$\mu_{\text{SrTiO}_3}$ ( $\text{cm}^2\text{g}^{-1}$ )
8047,78 eV	110,16	204,08	11,14	69,53
12480 eV	32,95	60,05	2,87	20,32

Intensität  $I$  in Abhängigkeit von den beiden Winkeln  $\omega_1$  und  $\omega_2$  als Integral über Eindringtiefe  $z$  mit der Probendicke  $t$  als obere Grenze bestimmt werden

$$I = I_0 \cdot \left[ \frac{\sin \omega_1 \sin \omega_2}{\mu (\sin \omega_1 + \sin \omega_2)} \right] \cdot \left[ 1 - \exp \left( -\mu t \frac{\sin \omega_1 + \sin \omega_2}{\sin \omega_1 \sin \omega_2} \right) \right]. \quad (5.7)$$

Für die Experimente im Labor (Cu- $K\alpha$ ) sowie am Synchrotron (HASYLAB DO-RIS III - E2: 12480 eV) ist die gebeugte Intensität in Abhängigkeit des Beugungswinkels in Abbildung 5.5 dargestellt.



**Abb. 5.5:** Darstellung der Abhängigkeit der gebeugten Intensität auf Grundlage des Einfallswinkels  $\omega$ , der Primärstrahlenergie  $E$  sowie des Beugungswinkels  $2\theta$  für eine  $\text{SrTiO}_3$ -Probe mit einer Schichtdicke von 250 nm. Im betrachteten Winkelbereich erfolgt die Änderung der gebeugten Röntgenintensität nur im Prozent- bzw. im Promillebereich.

**Strukturfaktor** – Den Einfluss der Position eines bestimmten Atomes innerhalb der Elementarzelle ( $x_j$ ,  $y_j$  und  $z_j$ ) einer Kristallstruktur auf die gebeugte Intensität beschreibt der Strukturfaktor  $F(hkl)$  für die Gesamtheit der  $hkl$ -Netzebenen:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \cdot \exp [2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)]. \quad (5.8)$$

Die Beschreibung der Wechselwirkung der Röntgenstrahlung mit der Kristallstruktur der Probe wird hierbei für das einzelne Atom eines Elementes  $j$  durch den Atomformfaktor  $f_j$  bestimmt:

$$f_j = f_0 + f' + if''. \quad (5.9)$$

Der atomare Streufaktor  $f_0$  kann in Abhängigkeit des Beugungswinkels und der Röntgenphotonenenergie im Bereich  $0 < \sin \theta / \lambda < 2.0 \text{ \AA}^{-1}$  durch

$$f(\sin \theta / \lambda) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp (-b_i \sin^2 \theta / \lambda^2) + c \quad (5.10)$$

beschrieben werden [139]. Der Real- und Imaginärteil der Korrekturen des Atomformfaktors  $f'$  sowie  $f''$  können in Abhängigkeit von der Photonenergie aus entsprechenden Datenbanken entnommen werden [132, 140, 141]. Für die  $\text{Cu-K}\alpha_1$  Röntgenphoto-

**Tab. 5.3:** Die atomaren Streufaktoren  $f'$  und  $f''$  für die Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung basierend auf ausgewählten Datenbanken [140, 141]. Die Darstellung für den  $f'$ -Wert nach [140] entspricht dem Datenbankeintrag nach Abzug der Ordnungszahl des entsprechenden Elementes.

	Sr	Ti	O
$f'$	-0,359 [140], -0,335 [141]	0,243 [140], 0,221 [141]	0,052 [140], 0,050 [141]
$f''$	1,845 [140], 1,823 [141]	1,868 [140], 1,808 [141]	0,034 [140], 0,032 [141]

nenenergie sind  $f'$  und  $f''$  für die Elemente des SrTiO<sub>3</sub> in Tabelle 5.3 zusammengetragen.

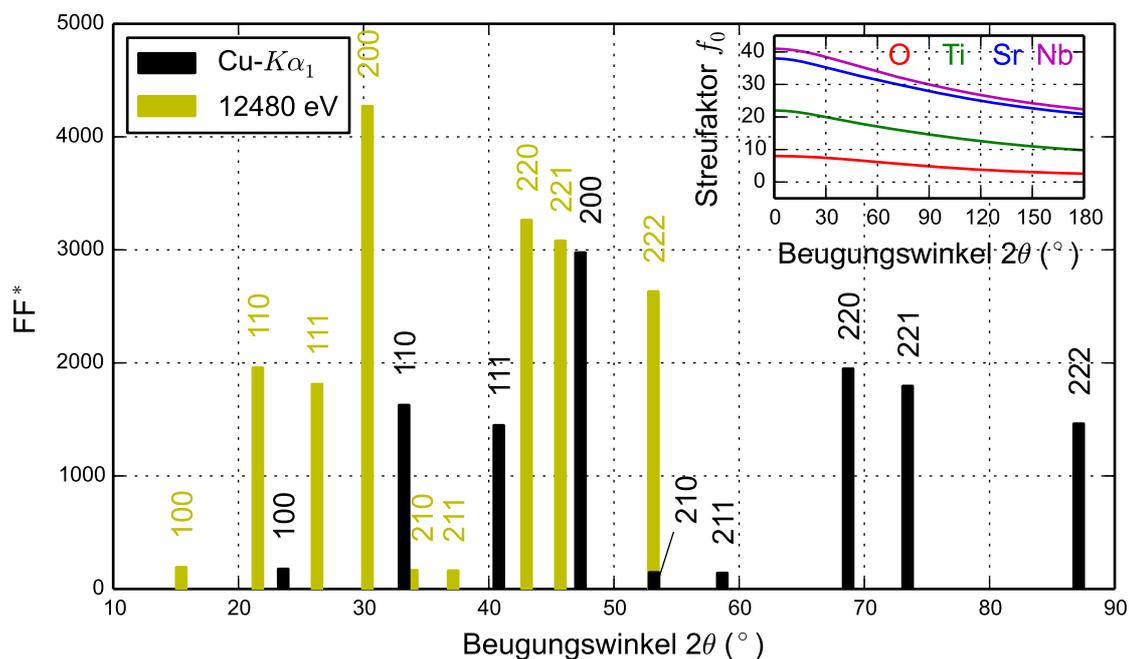
Für die kubische Raumtemperaturstruktur des SrTiO<sub>3</sub> (siehe Tabelle 2.3 und 2.4) ist der Strukturfaktor exemplarisch als Summe über die drei Elemente Sr, Ti und O aufgeschlüsselt

$$F(hkl) = f_{\text{Sr}} + f_{\text{Ti}} \cdot \exp\{\pi i [h + k + l]\} + f_{\text{O}} \cdot (\exp\{\pi i [k + l]\} + \exp\{\pi i [h + l]\} + \exp\{\pi i [h + k]\}) \quad (5.11)$$

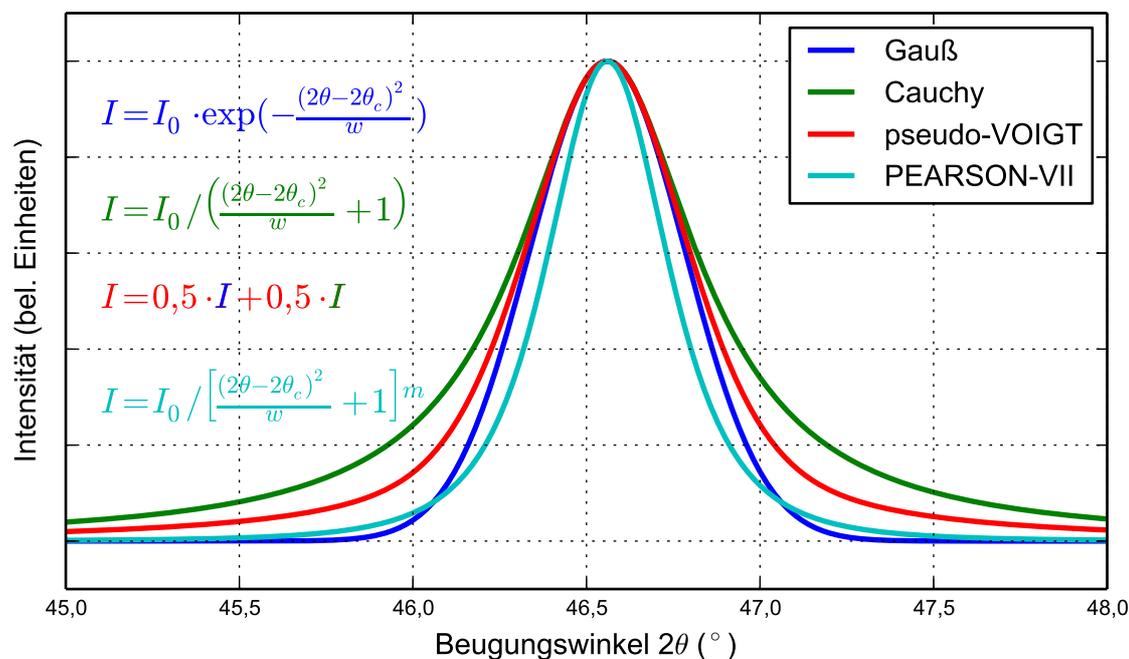
und für die beiden verwendeten Röntgenphotonenenergien (8047,78 eV (Cu- $K\alpha_1$ ) und 12480 eV (HASYLAB DORIS III – Strahlrohr E2)) in Abbildung 5.6 für die Reflexe für  $\{h, k, l\} < 3$  über dem Beugungswinkel dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass  $F(hkl)$  mit wachsender Photonenergie zunimmt. Das Teilbild der Abbildung 5.6 zeigt die Beugungswinkelabhängigkeit des atomaren Streufaktors  $f_0$  für die vier Elemente Strontium, Titan, Sauerstoff und Niob.

**Profilformfunktion** – Die Beschreibung der Röntgenreflexform kann durch eine große Anzahl an Profilformen erfolgen [142]. Prominente Beispiele für die analytische Darstellung sind die pseudo-VOIGT- [143] und die PEARSON-VII-Verteilung [144]. Eine Auswahl an Profilformfunktionen ist in Abbildung 5.7 am Beispiel des 200-SrTiO<sub>3</sub>-Reflexes dargestellt. Innerhalb der BRUKER Software TOPAS wird die Anpassung der Profilform über Fundamentalparameter favorisiert, um die adäquate Faltung des theoretischen Beugungsmusters einer kristallinen Phase mit den verschiedenen instrumentellen Aberrationsfunktionen zu gewährleisten [138]. Die Bestimmung der gerätespezifischen Aberrationsfunktion erfolgte hierbei über die Anpassung der Beugungsdaten des NIST SRM 640d Siliziumstandards [145] für das jeweils verwendete Setup des Röntgendiffraktometers.

**Untergrund** – Im niedrigen Beugungswinkelbereich  $2\theta$  wird der Untergrund auf Grund von Streuung an der Luft durch eine Funktion der Form  $1/X$  beschrieben, wobei  $X$  dem Beugungswinkel entspricht. Im höheren Bereich des Beugungswinkels wird die Untergrundintensität in der Regel durch ein Polynom höherer Ordnung angepasst.



**Abb. 5.6:** Darstellung der Entwicklung des Strukturfaktors in der Form  $FF^*$  für die Reflexe des  $SrTiO_3$  mit  $\{h, k, l\} < 3$  bei Verwendung von  $Cu-K\alpha$  bzw. Synchrotronphotonenenergie. Das Teilbild zeigt die Entwicklung des atomaren Streufaktors  $f_0$  für die Elemente O, Ti, Sr und Nb. Die Abhängigkeit des atomaren Streufaktors  $f_0$  bezüglich des Beugungswinkels  $2\theta$  basiert auf dem durch Gleichung 5.10 beschriebenen Zusammenhang.



**Abb. 5.7:** Darstellung ausgewählter Röntgenprofilformen für den 200 Reflex des  $SrTiO_3$ . Die verwendeten Parameter sind die Fläche  $A = 1$ , die Halbwertsbreite  $w = 0,1^\circ$ , der Beugungswinkel  $\theta_c = 46,56^\circ$  sowie  $\nu = 0,5$  (pseudo-VOIGT) bzw.  $m = 2$  (PEARSON-VII).

$\Delta(2\theta)$  **für sehr kleine**  $\omega$  – Für Beugungsexperimente bei sehr geringen Einfallswinkeln  $\omega$  tritt aufgrund von Brechung und Reflexion eine systematische Verschiebung der Reflexpositionen auf, welche durch einen zusätzlichen  $2\theta$ -Offset  $\Delta(2\theta)$  in der Rietveld-Anpassung Berücksichtigung finden muss [146]

$$\Delta(2\theta) = \omega - \sqrt{\omega^2 - \alpha_c^2}. \quad (5.12)$$

Die entsprechende Dünnschichtbeugungsgeometrie ist in Abbildung 5.1b skizziert.

**Dichtebestimmung** – Aus den Ergebnissen der Experimente in  $\theta/2\theta$ -Geometrie kann auf Basis der Position des kritischen Winkels der Totalreflexion unter Verwendung der Wellenlänge  $\lambda$  der Röntgenstrahlen sowie dem klassischen Elektronenradius  $r_{el} = e^2/(4\pi\epsilon_0 m_0 c^2) \approx 2,82 \times 10^{-15}$  m eine mittlere Elektronendichte  $\langle\rho(\mathbf{r})\rangle$  über den Zusammenhang

$$\alpha_c \approx \lambda \sqrt{\frac{r_{el}}{\pi} \langle\rho(\mathbf{r})\rangle} \quad (5.13)$$

bestimmt werden. Die Verknüpfung zur Dichte der Schicht  $\rho$  erfolgt im ersten Schritt über die Anzahl der Elektronen pro Atom  $Z$  und deren Dichte  $n_a$ :

$$\langle\rho(\mathbf{r})\rangle = Z \cdot n_a. \quad (5.14)$$

Im zweiten Schritt wird  $\rho$  in guter Näherung durch die Avogadro-Konstante  $N_A$ , die atomare Masse  $A$  und die Teilchendichte  $n_a$  beschrieben

$$\rho = n_a \cdot \frac{A}{N_A}. \quad (5.15)$$

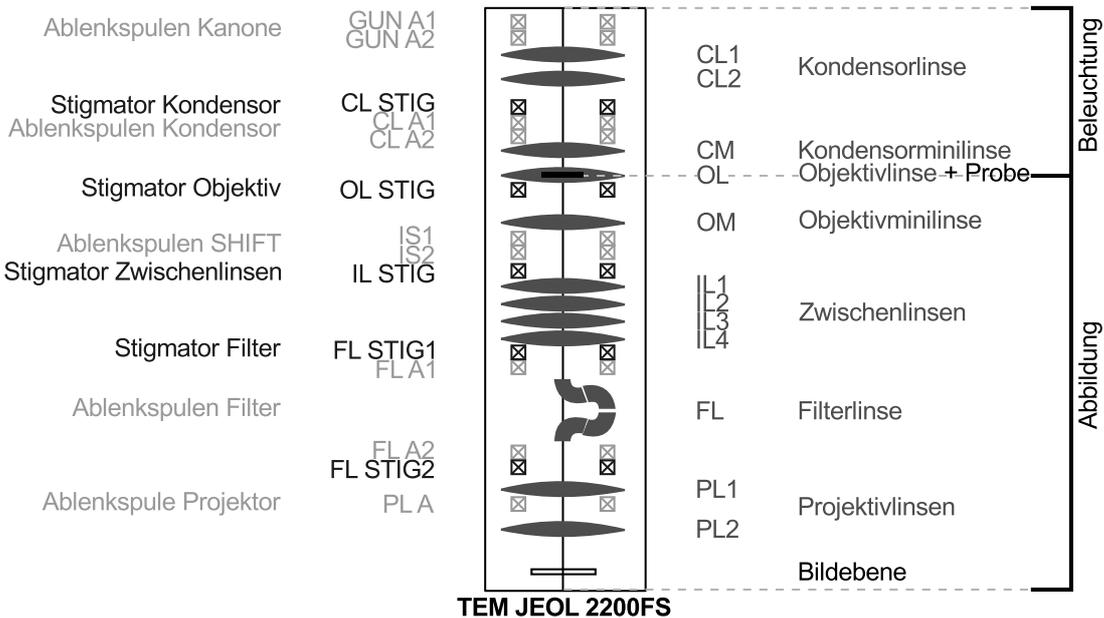
## 5.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) durchstrahlen beschleunigte Elektronen die Probe. Der Aufbau des TEM JEOL 2200FS am Institut für Werkstoffwissenschaft der TU Bergakademie ist in Abbildung 5.8 inklusive eines Großteils der Linsen, Ablenkspulen und Stigmatoren dargestellt. Oberhalb der Ablenkspulen der Kanone befindet sich die Quelle der Elektronen (nicht gezeigt), welche die Elektronen auf eine kinetische Energie von  $E_0 = 200$  keV beschleunigt. Hierbei kann in Abhängigkeit des Aufbaus der Quelle eine Energieauflösung von 3,0 eV (Wolfram Nadel) oder 1,5 eV (LaB<sub>6</sub> Spitze) für thermische Emission und 0,7 eV (Schottky *Field Emission Gun* (FEG)) oder 0,3 eV (Cold FEG) für Emission mittels Feldeffekt erreicht werden [147]. Die Wellenlänge  $\lambda$  der Elektronen beträgt bei dieser Energie 2,51 pm und idealerweise kann somit ein Auflösungsvermögen von 0,19 nm erreicht werden. Die Beleuchtung der Probe

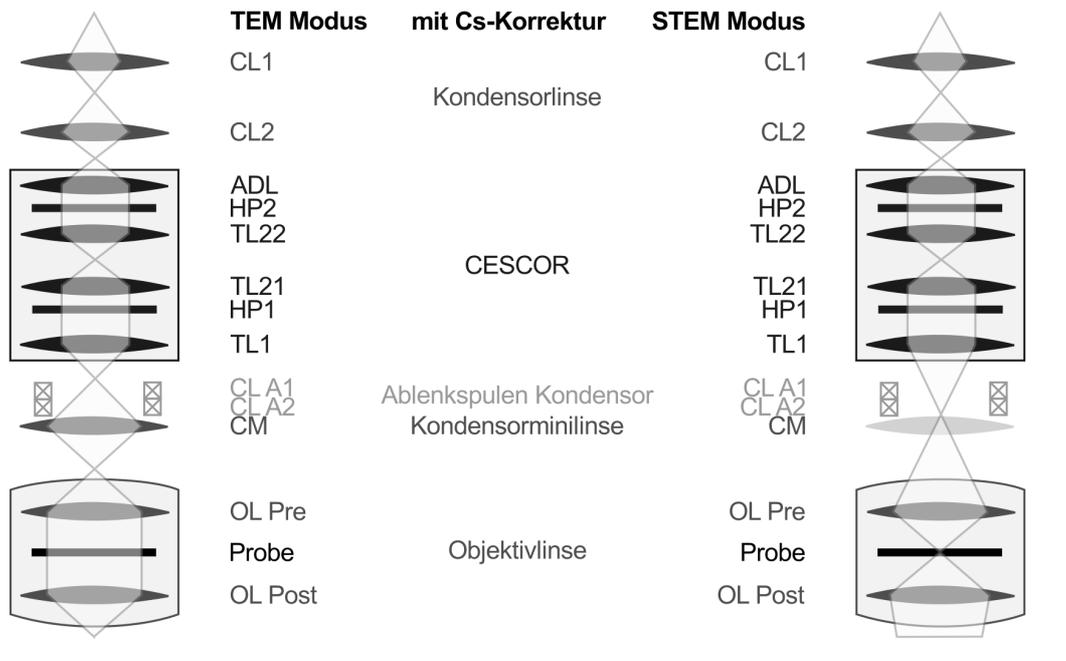
kann innerhalb des Beleuchtungssystemes mit Hilfe der Kondensorminilinse (CM) im parallelen (CM aktiv) sowie konvergenten Strahlengang (CM inaktiv) realisiert werden. Abbildung 5.9 zeigt den Strahlengang der Primärstrahlelektronen für die beiden Modi des Transmissionselektronenmikroskopes TEM (parallel) und STEM (konvergent, punktförmig) unter Einbeziehung des Korrektors (CESCOR) der sphärischen Aberration (Cs). Durch die Wechselwirkung mit der Probe können Elektronen des Primärstrahles elastisch als auch inelastisch gestreut werden. Im Zuge des letzteren Streuprozesses verlieren die Primärstrahlelektronen Energie durch eine Anregung von Ladungsträgern in der Probe aus besetzten in unbesetzte Zustände und erzeugen somit ein breites Spektrum von elektronischen (Augerelektronen, Rückstreuelektronen, Sekundärelektronen, Elektronen-Loch-Paare) und optischen Sekundärsignalen (charakteristische Röntgenstrahlung, das kontinuierliche Spektrum der Bremsstrahlung sowie sichtbares Licht). Für diese Arbeit sind aus diesem Zoo von Signalen nur die transmittierten Elektronen (elastisch und inelastisch gestreut) sowie die charakteristische Röntgen- und Bremsstrahlung hervorzuheben (siehe Abbildung 5.10). Während die Energieauflösung für die Aufnahme von Spektren der charakteristischen Röntgenstrahlen durch den energiedispersiven Detektor bestimmt wird (Typischerweise wird die Mn- $K\alpha$ -Linie zur Bestimmung der Energieauflösung genutzt. Moderne Detektoren erreichen für diesen Bereich der Röntgen-Photonenenergie ein Auflösungsvermögen von 178 eV.), hängt für das Spektrum des Elektronenenergieverlustes (inelastisch gestreute Elektronen) das Energieauflösungsvermögen primär von der Energieverteilung im Elektronenstrahl und damit von der Quelle ab (siehe oben). Die Streuung der Elektronen im Primärstrahl erfolgt ausschließlich in der Strahlrichtung, welche die Detektion eines Großteiles des Energieverlustsignales ermöglicht. Die charakteristischen Röntgenstrahlen werden hingegen in den kompletten Raumwinkel abgestrahlt und aufgrund der Geometrie des Detektors nur ein geringer Anteil aufgenommen (siehe Abbildung 5.10). Im Abbildungssystem des TEM ist die omegaförmige Filterlinse ( $\Omega$ -Filter) ein wichtiger Teil und kann unter anderem zur Verbesserung des Bildkontrastes, zur Aufnahme energiegefilterter Bilder und zur Aufzeichnung von Elektronenenergieverlustspektren genutzt werden.

### 5.2.1. Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS)

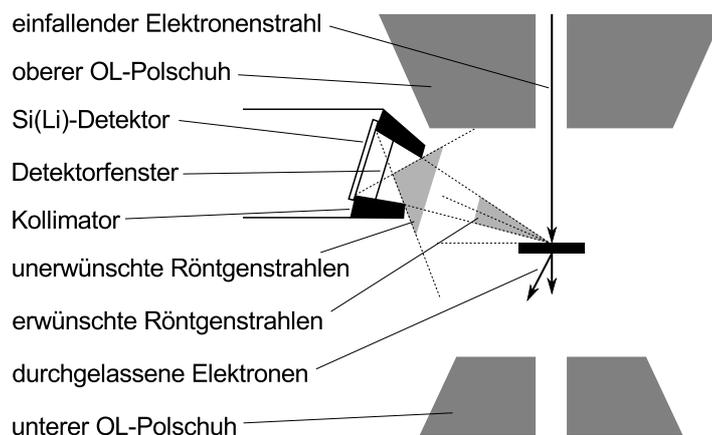
Im Elektronenenergieverlustspektrum werden die verschiedenen Wechselwirkungen der Elektronen mit dem Probenmaterial abgebildet. Den dominantesten Teil des Spektrums stellen jene Elektronen dar, die gar keine Interaktion mit der Probe eingehen und damit keinerlei Energie verlieren. Dieser Nullverlustpeak (*zero loss peak*, ZLP) reflektiert die Elektronenenergieverteilung im Primärstrahl. Die Anregung von Phononen ist mit einem Energieverlust von ca. 0,02 eV verbunden und wird damit auch bei bes-



**Abb. 5.8:** Darstellung des schematischen Aufbaus des Transmissionselektronenmikroskopes TEM JEOL 2200FS am Institut für Werkstoffwissenschaft der TU Bergakademie Freiberg (nach [148]). Der Strahlengang wird geformt durch die verschiedenen elektromagnetischen Linsen (Benennung rechts). Die Position des Elektronenstrahles in der Ebene senkrecht zur optischen Achse kann mit dem umfangreichen Satz an Ablenkspulen verändert werden. Für die Korrektur der Strahleigenschaften verfügt die Säule außerdem über eine Vielzahl an Stigmatoren. Auf die Einbeziehung des Korrektors für die sphärische Aberration wurde in dieser Skizze verzichtet.



**Abb. 5.9:** Skizze des Strahlenganges sowie der Linsen im Beleuchtungssystem zur Realisierung paralleler (links, TEM Modus) sowie konvergenter Beleuchtung (rechts, STEM-Modus) (nach [149]). Die Kondensorminilinse (CM) bildet den Unterschied (an/aus) dieser beiden Modi. Abweichend von Abbildung 5.8 wurde das Beleuchtungssystem um den Cs-Korrektor (CESCOR) erweitert.



**Abb. 5.10:** Darstellung des Probenraumes im hochauflösenden JEOL TEM 2200FS (nach [147]). Die Probe befindet sich zwischen den beiden Polschuhen der Objektivlinse (OL) und der EDX-Detektor blickt im flachen Winkel von der Seite auf die Probe. Hervorgehoben sind in diesem Zusammenhang die Bereiche für die Detektion von gewünschtem Signal (von der Probe) sowie unerwünschten Röntgenphotonen (vom Probenraum).

ter Energieauflösung von der Intensität des ZLP überlagert. Übergänge innerhalb bzw. zwischen Bändern werden in einem Energieverlustbereich von 2 eV bis 20 eV dargestellt. Die Interaktion der Primärstrahlelektronen mit den freien Elektronen der Probe führt zu einem starken Plasmonensignal im Bereich von 5 eV bis 30 eV. Die Anregung von Elektronen aus kernnahen Schalen zeigt sich in Form von Ionisationskanten im Energiebereich von 50 eV bis 2000 eV. Signale mit einem Energieverlust kleiner als 50 eV werden in den Bereich niedriger Energieverluste eingeordnet (*low-loss Region*). Der Signaluntergrund basiert auf mehrfach gestreuten Elektronen und zeigt, ausgehend von einem Maximum bei dem Plasmonensignal, eine schnelle Abnahme der Intensität.

**Untergrundabzug** – Der Untergrund eines Elektronenenergieverlustspektrums ist beschreibbar als eine Überlagerung von Mehrfachstreuung, Einfachstreuung von Energieverlustkanten bei niedrigeren Energien sowie einem Anteil des Rauschens vom Detektor. Zusammengenommen zeigt der Untergrund eine kontinuierliche und schnelle Abnahme der Intensität. Die Abtrennung des Elektronenenergieverlustsignals vom Untergrund erfolgt durch die Anpassung einer Funktion an einen Teil des Untergrundes vor einer ausgewählten Ionisationskante und der anschließenden Extrapolation unterhalb dieser Achse. Im Allgemeinen entspricht diese dem Zusammenhang eines Potenzgesetzes [150]

$$I_B = A \cdot E^{-r}, \quad (5.16)$$

welches durch die Intensität des Untergrundes  $I_B$ , die Verlustenergie  $E$  sowie den beiden Anpassungsvariablen  $A$  und  $r$  beschrieben wird. Letztere zeigt eine Abnahme mit zunehmender Dicke der Probe sowie des Sammelhalbwinkels  $\beta$ . Im Speziellen kann auch eine Exponentialfunktion zur Beschreibung des Untergrundes herangezogen werden [151]:

$$I_B = a \cdot \exp(-b \cdot E). \quad (5.17)$$

Hierbei sind die Größen  $a$  und  $b$  die entsprechenden Variablen für die Anpassung.

**Dickenbestimmung** – Der Anteil der Mehrfachstreuung im Elektronenenergieverlustspektrum ist abhängig von der Dicke der Probe für die Elektronen im Primärstrahl. Die Bestimmung der Probendicke  $t$  erfolgt über den Vergleich der kumulierten Intensität  $I_0$  im Nullverlustpeak (Anteil der Elektronen, welche keine Wechselwirkung mit der Probe eingehen) und im weiteren Spektrum  $I_t$  ohne den ZLP (Typischerweise erkennt man die Dicke an der Anzahl der Plasmonenberge, welche durch eine, zwei oder mehr Wechselwirkungen der Elektronen mit der Probe entstehen) [150]:

$$t = \lambda_{\text{MFP}} \cdot \ln(I_t/I_0). \quad (5.18)$$

Die Wechselwirkung der Elektronen im einfallenden Strahl mit der Probe wird hierbei durch die mittlere freie Weglänge  $\lambda_{\text{MFP}}$  beschrieben. Oft verwendet man das Verhältnis von Dicke und freier Weglänge  $t/\lambda_{\text{MFP}}$ , um die Qualität einer Probe für den Zweck der Spektroskopie mit Elektronen zu beurteilen. Die mittlere freie Weglänge  $\lambda_{\text{MFP}}$  beschreibt die Strecke, die ein Elektron zwischen zwei Energieverlustereignissen zurücklegt und kann wie folgt bestimmt werden (in nm) [152]:

$$\lambda_{\text{MFP}} = \frac{106 \cdot F \cdot (E_0/E_m)}{\ln(2 \cdot \beta \cdot E_0/E_m)} \quad (5.19)$$

Die verwendeten Größen sind die Energie eines Elektrons im Primärstrahl  $E_0$  (keV), der Sammelhalbwinkel  $\beta$  (mrad), ein relativistischer Korrekturfaktor  $F$  sowie der mittlere Energieverlust  $E_m$  eines Elektrons (eV) bei einer Wechselwirkung mit der Probe [147]:

$$E_m = 7,6 \cdot Z^{0,36} \quad (5.20)$$

Die einzige von der Probe abhängige Größe ist die mittlere Ordnungszahl  $Z$ . Diese kann zum einen als die über den Atomanteil  $f_i$  gewichtete Summe der einzelnen Ordnungs-

zahlen  $Z_i$  und zum anderen als effektive Ordnungszahl  $Z_{\text{eff}}$  unter der Verwendung der unelastischen Wirkungsquerschnitte der einzelnen Atome  $\sigma_i$  berechnet werden [152]:

$$Z_{\text{eff}} \approx \frac{\sum_i f_i \sigma_i Z_i}{\sum_i f_i \sigma_i} \approx \frac{\sum_i f_i Z_i^{1+r}}{\sum_i f_i Z_i^r} \quad (5.21)$$

Dabei werden Festkörpereffekte vernachlässigt und  $r$  zu 0,3 angenommen [152]. Der relativistische Korrekturfaktor  $F$  errechnet sich auf Basis der Energie der Primärstrahlerelektronen [147]:

$$F = \frac{1 + E_0/1022}{(1 + E_0/511)^2} \quad (5.22)$$

Zum Vergleich der mittleren Ordnungszahl  $Z$  und der effektiven Ordnungszahl  $Z_{\text{eff}}$  sind in Tabelle 5.4 verschiedene Verbindungen mit ihren effektiven und mittleren Ordnungszahlen zusammengestellt. Auffällig ist, dass besonders für die binäre Verbindung aus einem schweren und einem leichten Element (z.B. Wolframcarbid) die mittlere und die effektive Ordnungszahl stark voneinander abweichen.

**Tab. 5.4:** Vergleich von mittlerer und effektiver Ordnungszahl (zum Teil aus [152]).

Zusammensetzung	$Z$	$Z_{\text{eff}}$
SrTiO <sub>3</sub>	16,80	19,23
LiNbO <sub>3</sub>	13,60	17,33
TiO <sub>2</sub>	12,66	13,65
NiO	18,00	19,86
WC	40,00	52,34

**Entfaltung** – Für Proben mit einer Dicke viel größer als die mittlere freie Weglänge  $\lambda_{\text{MFP}}$  werden Ionisationskanten vermehrt durch Elektronen, die bereits ein oder mehrere Plasmonenverlustereignisse durchlaufen haben, dargestellt. Dies führt zu einem Ausschmieren und zur Veränderung der Struktur der Elektronenenergieverlustkante. Zur Entfernung von Mehrfachstreueffekten von einer Ionisationskante können zwei Verfahren verwendet werden: das Fourier-Log- und das Fourier-Ratio-Verfahren [153]. Für die Anwendung des Fourier-Log-Verfahrens wird ein komplettes Spektrum vom ZLP bis zu der zu entfaltenden Ionisationskante benötigt. Aufgrund der Detektordynamik als auch des detektierbaren Energiebereiches kann ein komplettes Spektrum oft nicht aufgenommen werden. In der Regel wird daher auf die Fourier-Ratio-Methode zurückgegriffen. Das experimentelle Spektrum einer Ionisationskante  $J_k(E)$  wird hierbei als Faltung (\*) aus der Intensitätsverteilung im niedrigen Elektronenenergieverlustbe-

reich  $J_l(E)$  (inkl. ZLP) mit der idealen Verteilung der Intensität der Ionisationskante  $K^1$  beschrieben, die auf die integrale Intensität im ZLP  $I_0$  normiert wird:

$$J_k(E) = K^1(E) * J_l(E)/I_0. \quad (5.23)$$

Die Fourier-Transformation des Gesamtausdruckes

$$j_k(v) = k^1(v) \cdot j_l(v)/I_0 \quad (5.24)$$

setzt sich zusammen aus den einzelnen Fourier-Transformationen  $j_k(v)$ ,  $j_l(v)$  und  $k^1(v)$ . Dieser Zusammenhang ist nun nach  $k^1(v)$  umzustellen

$$k^1(v) = I_0 \cdot j_k(v)/j_l(v) \quad (5.25)$$

und ergibt nach der Rücktransformation von  $k^1(v)$  das Energieverlustspektrum, welches ausschließlich auf Einfachstreuereignissen basiert.

**Wirkungsquerschnitt** - Die Wahrscheinlichkeit für ein Energieverlustereignis eines Primärstrahlelektrons wird beschrieben durch den Wirkungsquerschnitt  $\sigma$ . Dieser bestimmt die prinzipielle Form einer Ionisationskante bezüglich des Raumwinkels  $\Omega$  und des Energieverlustes  $E$ , auf welcher die Nahkantenstruktur aufsetzt. Die Berechnung erfolgte für eine Primärstrahlenergie  $E_0 = 200$  keV, die kinetische Energie der Elektronen von  $\gamma T = 171,9$  keV und den Sammelhalbwinkel  $\beta = 5,5$  mrad unter Verwendung der Elementarladung  $e$ , der Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon_0$  sowie des Streuwinkels  $\theta$  mit der folgenden Formel [154]:

$$\sigma = \int \int \left( \frac{d^2\sigma}{dE d\Omega} \right) dE d\Omega = \int_0^{\beta_{\text{eff}}} \int_{E_{\text{min}}}^{E_{\text{max}}} \frac{e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 E_0 E} \times \frac{1}{\theta^2 + E^2/(2\gamma T)^2} \times \frac{df(q, E)}{dE} dE d\theta. \quad (5.26)$$

Die Ableitung der optischen Oszillatorstärke nach der Energie  $df(q, E)/dE$  kann mit dem Dipolmatrixelement  $|\chi_{0n}|^2$  unter Nutzung der Masse des Elektrons  $m_e$  und der Planckschen Konstante  $h$  bestimmt werden [155]:

$$\frac{df(q, E)}{dE} = \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} |\chi_{0n}|^2. \quad (5.27)$$

Der effektive Sammelhalbwinkel  $\beta_{\text{eff}}$  wurde in Anlehnung an die Matlab-Routine CONCOR2 [156] aus dem Konvergenz-  $\alpha$  und dem Sammelhalbwinkel  $\beta$  bestimmt (siehe Abschnitt 5.2.1). Die entsprechenden Dipolmatrixelemente  $|\chi_{0n}|^2$  wurden mit der Soft-

wäre *Finite Difference Method Near Edge Spectroscopy* (FDMNES) berechnet [157].

**Quantifizierung** – Die Ermittlung des Anteiles eines Elementes in einer Probe erfolgt auf Grundlage der integralen Intensität einer Ionisationskante aus Einfachstreuereignissen  $I_k^1$ , welche dem Produkt aus der Einheitsflächendichte eines Elementes  $N$ , dem reduzierten Wirkungsquerschnittes  $\sigma_k(\Delta)$  in einem bestimmten Energieverlustbereich  $E$  bis  $E + \Delta$  und der Intensität im ZLP  $I_0$  entspricht:

$$I_k^1(\Delta) = N \cdot \sigma_k(\Delta) \cdot I_0. \quad (5.28)$$

Verzichtet man auf eine Entfaltung zur Bestimmung der Intensitätsverteilung bei Einfachstreuung, so erhält man unter Berücksichtigung des Sammelhalbwinkels  $\beta$  (definiert durch die Spektrometereintrittsblende) als zusätzlichen Parameter den folgenden Zusammenhang für die Schale  $k$ :

$$I_k(\beta, \Delta) \cong N \cdot \sigma_k(\beta, \Delta) \cdot I_l(\beta, \Delta). \quad (5.29)$$

Bringt man Gleichung 5.29 für Elektronenenergieverlustsignale der Schale  $k$  und  $j$  für zwei Elemente  $x$  und  $y$  zusammen, ergibt sich nach Eliminierung der integralen Intensität im niedrigen Energieverlustbereich  $I_l(\beta, \Delta)$  das Verhältnis der beiden Einheitsflächendichten  $N^x$  und  $N^y$ :

$$\frac{N^x}{N^y} \approx \frac{\sigma_j^y(\beta\Delta)}{\sigma_k^x(\beta\Delta)} \cdot \frac{I_k^x(\beta\Delta)}{I_j^y(\beta\Delta)}. \quad (5.30)$$

Die Zusammensetzung ergibt sich somit für eine binäre Verbindung nach  $N^x + N^y = 100\%$ .

**Korrektur der Primärstrahlkonvergenz** – Die Quantifizierung ohne vorherige Entfaltung ist nur möglich, wenn der Konvergenzhalbwinkel  $\alpha$  des einfallenden Elektronenstrahles klein ist, verglichen mit dem Sammelhalbwinkel  $\beta$ . Ist  $\alpha$  dagegen größer als  $\beta$  so muss Gleichung 5.29 angepasst werden. Die bezüglich des Konvergenzhalbwinkels  $\alpha$  korrigierte integrale Intensität einer Ionisationskante ohne Entfaltung in einem definierten Energieverlustbereich  $I_k(\alpha, \beta, \Delta)$  ergibt sich zu

$$I_k(\alpha, \beta, \delta) \cong F_2 \cdot N \cdot \sigma_k(\beta, \Delta) \cdot I_l(\alpha, \beta, \Delta). \quad (5.31)$$

Der Faktor  $F_2$  wird dabei für den Fall  $\alpha \leq \beta$  zu  $F_2 = F_1$  und für den Fall  $\alpha \geq \beta$  mit  $F_2 = F_1 \cdot (\alpha/\beta)^2$  bestimmt. Für die Berechnung von  $F_1$  werden der charakteristische

Streuwinkel  $\theta_E$  sowie der Winkel der gestreuten Elektronen  $\theta$  benötigt und zu  $\psi^2 = \alpha^2 + \theta_E^2 - \theta^2$  kombiniert. Die Berechnung von  $F_1$  erfolgt letztlich mit dem folgenden Zusammenhang:

$$F_1 = \frac{I_k(\alpha, \beta, \Delta)}{I_k(0, \beta, \Delta)} = \frac{2/\alpha^2}{\ln(1 + (\beta/\theta_E)^2)} \int_0^\beta \ln \left[ \frac{\psi^2 + (\psi^4 + 4 \cdot \theta^2 \cdot \theta_E^2)^{1/2}}{2 \cdot \theta_E^2} \right] \quad (5.32)$$

### 5.2.2. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die Intensität der charakteristischen Röntgenphotonen wird im Energiebereich von 0 keV bis 20 keV aufgenommen. Damit sind alle  $K\alpha$ -Linien bis zur Ordnungszahl 44 (Ruthenium) messbar. Für Elemente mit einer Ordnungszahl größer 44 muss daher auf  $L$ - oder  $M$ -Linien zurückgegriffen werden. Im mittleren bis hohen Energiebereich sitzt die Signalintensität auf einem Untergrund aus Bremsstrahlung. Im niederenergetischen Bereich wird die komplette Intensitätsverteilung durch Absorption im Detektorfenster und die Effizienz des Detektors beeinflusst.

**Untergrundfunktion** – Im Bereich oberhalb der Absorption durch das Detektorfenster und schwächerer Effizienz des Detektors kann der Untergrund als Funktion der Bremsstrahlungsphotonen  $N_E$  von der Röntgenphotonenenergie  $E$  mit der Kramer'schen Beziehung beschrieben werden [158, 159]:

$$N_E = K \cdot Z \cdot \frac{(E_0 - E)}{E} \quad (5.33)$$

Weitere Parameter sind die mittlere Ordnungszahl der Probe  $Z$  sowie die Anpassungsvariable  $K$ . Um die vielfältigen Abhängigkeiten des Untergrundverlaufes bei einer Modellierung zu vernachlässigen, kann der Untergrund auch mittels *Top-Hat*-Filter abgetrennt werden. Das gefilterte Spektrum ähnelt dem der zweiten Ableitung der Rohdaten. Die Intensität wird über die Anpassung an äquivalent gefilterten Referenzspektren bestimmt [160, 161]. Ein einfacher Ansatz beschreibt die Anpassung des Untergrundes mittels einer linearen Funktion über zwei Untergrundbereiche unter- und oberhalb des Peaks [147] und den Abzug der extrapolierten Untergrundwerte unterhalb der charakteristischen Linie zur Signalextraktion.

**Quantifizierung** – Die Intensität der jeweiligen charakteristischen Linien  $I_A$  kann über einen Sensitivitätsfaktor  $k_A$  in den Anteil  $C_A$  eines Elementes  $A$  in einer Probe um-

gerechnet werden. Die Kombination dieses Zusammenhanges für zwei Elemente A und B führt zur Cliff-Lorimer-Gleichung mit dem gleichnamigen Faktor  $k_{AB} = k_A/k_B$  [162]:

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \cdot \frac{I_A}{I_B}. \quad (5.34)$$

Diese Gleichung setzt allerdings die Vernachlässigung der Absorption voraus. Der Cliff-Lorimer-Faktor muss dazu für eine Probendicke  $t = 0$  bestimmt werden (siehe Abschnitt  $k_{AB}$ -Bestimmung). Die Charakterisierung einer dicken TEM-Lamelle erfordert die Korrektur des Cliff-Lorimer-Faktors mittels eines Absorptionskorrekturfaktors (AKF):

$$k_{AB}^* = k_{AB} \cdot \text{AKF}. \quad (5.35)$$

Für eine binäre Verbindung ergibt sich die Zusammensetzung zu:

$$C_A + C_B = 100\%. \quad (5.36)$$

Der Cliff-Lorimer-Faktor kann auch aus der Simulation von energiedispersiven Röntgenspektren zum Beispiel mittels DTSA II [163] berechnet werden.

**Absorptionskorrektur** – Charakteristische Röntgenphotonen müssen auf dem Weg zum Detektor die Probe verlassen und sich dazu vom Ort der Anregung durch die Probe bis zur Oberfläche bewegen. Der zurückzulegende Weg ist dabei indirekt vom Detektorwinkel  $\alpha$  und von der Tiefe der Anregung  $\varphi(\rho t)$  abhängig. Die Wechselwirkung eines charakteristischen Röntgenphotons mit der Probe wird durch den Massenabsorptionskoeffizient  $\frac{\mu}{\rho}]_{\text{Spec}}^A$  ausgedrückt. Bei gleicher Strecke ist die Absorption in der Probe umso stärker, je kleiner die Energie des Photons ist. Der Ausdruck

$$\text{AKF} = \frac{\int_0^t \{ \varphi_B(\rho t) \cdot \exp \left( - \frac{\mu}{\rho} \Big]_{\text{Spec}}^B \cdot \rho t \cdot \text{cosec} \alpha \right) \} d(\rho t)}{\int_0^t \{ \varphi_A(\rho t) \cdot \exp \left( - \frac{\mu}{\rho} \Big]_{\text{Spec}}^A \cdot \rho t \cdot \text{cosec} \alpha \right) \} d(\rho t)} \quad (5.37)$$

wichtet die Intensität der niedrigeren Röntgenphotonenenergie in den Gleichungen (5.34) und (5.35) bei zunehmender Probendicke stärker, damit die Zusammensetzung  $C_A/C_B$  in der Probe konstant bleibt. Der Massenabsorptionskoeffizient der Probe errechnet sich aus der Summe der atomaren Massenabsorptionsfaktoren  $\frac{\mu}{\rho}]_i^A$  für eine

bestimmte charakteristische Energie gewichtet mit dem Anteil  $C_i$  des Elementes  $A$  in der Probe:

$$\left[\frac{\mu}{\rho}\right]_{\text{Spec}}^A = \sum_i \left( \frac{C_i \cdot \mu}{\rho} \right)_i^A. \quad (5.38)$$

Hierbei gilt, dass die Summe aller Anteile  $\sum C_i = 1$  ist. Gleichung (5.37) vereinfacht sich unter der Annahme, dass die Probe über die Tiefe homogen ist ( $\rho t = 1$ ):

$$\text{AKF} = \left( \frac{\left[\frac{\mu}{\rho}\right]_{\text{Spec}}^A}{\left[\frac{\mu}{\rho}\right]_{\text{Spec}}^B} \right) \cdot \left( \frac{1 - \exp\left(-\left[\frac{\mu}{\rho}\right]_{\text{Spec}}^B \cdot \rho t \cdot \text{cosec} \alpha\right)}{1 - \exp\left(-\left[\frac{\mu}{\rho}\right]_{\text{Spec}}^A \cdot \rho t \cdot \text{cosec} \alpha\right)} \right) \quad (5.39)$$

**$k_{AB}$ -Bestimmung** – Die Ermittlung des Sensitivitätsfaktors  $k_A$  für ein bestimmtes Element  $A$  respektive  $B$  ( $k_B$ ) setzt die Charakterisierung eines Standards voraus, dessen Zusammensetzung  $(C_A/C_B)_{\text{std}}$  bekannt ist. Aus den extrahierten, charakteristischen Intensitäten  $I_A, I_B$  kann nun  $k_{AB}$  bestimmt werden:

$$k_{AB} = \left( \frac{C_A}{C_B} \right)_{\text{std}} \cdot \left( \frac{I_B}{I_A} \right)_{\text{std}} \quad (5.40)$$

Unterscheidet sich die Absorption beider Elemente signifikant, so ergibt sich eine lineare Dicken- bzw. Intensitätsabhängigkeit des Cliff-Lorimer-Faktors  $k_{AB}$  ( $I \sim t$  für hochenergetische Röntgenlinie):

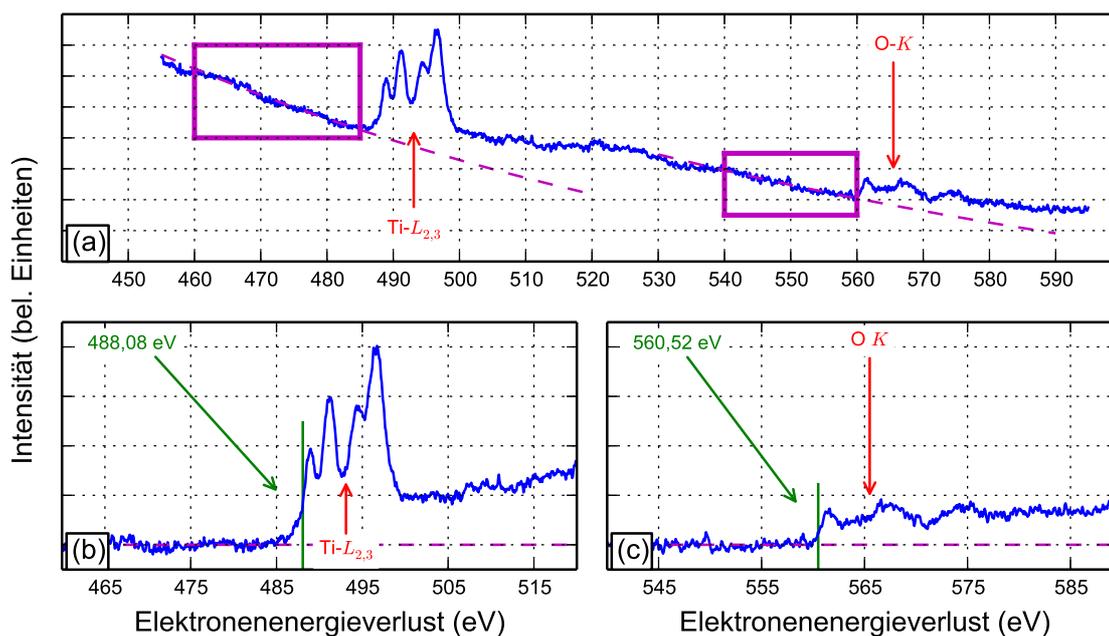
$$\ln k_{AB} = \ln (k_{AB})_0 + (\Delta_{AB}/\kappa) \cdot I_x. \quad (5.41)$$

Aus dieser logarithmischen Auftragung über der Intensität einer hochenergetischen Röntgenlinie  $I_x$  ( $\sim t$ ) wird der  $k_{AB}$ -Faktor ohne Absorption aus dem Schnittpunkt mit der Ordinate bestimmt ( $\ln (k_{AB})_0, t = 0$ ).

**Bestimmung der Ortsauflöung** – Die Ortsauflöung einer EDX-Linienmessung kann aus dem Verlauf der Zusammensetzung an einer Grenzfläche bestimmt werden [147]. Hierzu wird die Differenz  $L$  zwischen den Positionen des 2%- und des 98%-Wertes des Anteiles eines ausgewählten Elementes in der Probe an der Grenzfläche ermittelt. Die Distanz  $L$  wird mit

$$R = 1,414 \cdot L \quad (5.42)$$

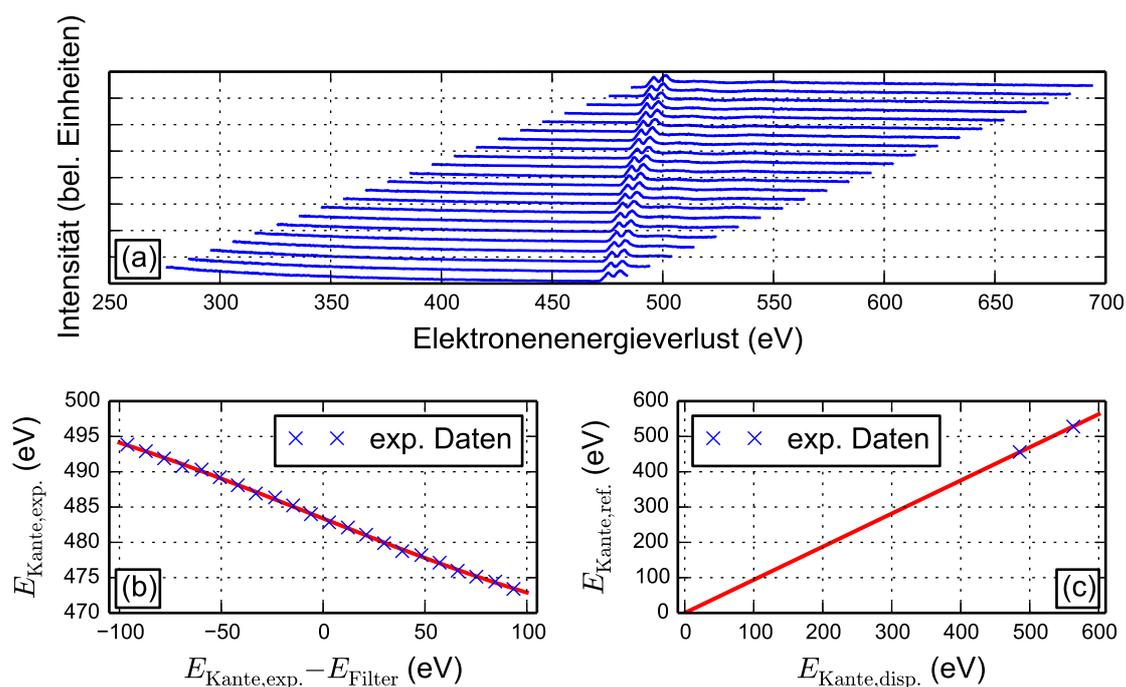
auf Grundlage des Einflusses der Verbreiterung des Elektronenstrahles in der Probe auf die Profilform in die Ortsauflöung  $R$  umgerechnet [147].



**Abb. 5.11:** (a) Elektronenenergieverlustspektrum von SrTiO<sub>3</sub> im Energiebereich der Ti- $L_{3,2}$ - und O- $K$ -Ionisationskanten mit 200 kV Beschleunigungsspannung aufgenommen. Bereiche für die Untergrundanpassung sowie die zugehörigen Untergrundverläufe sind in violett hervorgehoben. (b) Die Ti- $L_{3,2}$ -Kante nach Abzug des Untergrundes. Die Position der Ionisationskante beträgt 488,08 eV. (c) Das untergrundbereinigte O- $K$ -Signal und die entsprechende Ionisationskante bei 560,52 eV.

### 5.2.3. Datenverarbeitung

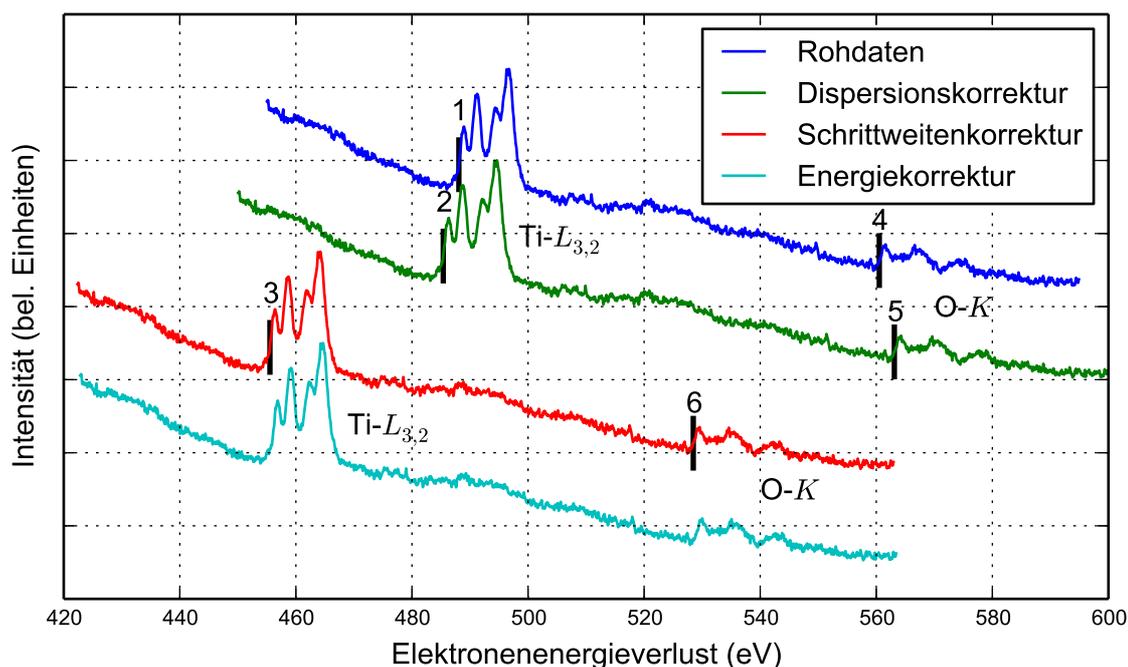
**Untergrundanpassung (EELS)** – Anhand des Elektronenenergieverlustspektrums von Strontiumtitanat in Abbildung 5.11a soll zu Beginn des Abschnittes auf die typischen Punkte bei der Rohdatenverarbeitung von EEL Spektren im Kernverlustbereich eingegangen werden. Im Rohdaten-Energiebereich von knapp 450 eV bis 600 eV erkennt man mit Ti- $L_{3,2}$  und O- $K$  zwei Ionisationskanten auf dem abnehmenden Untergrund aus Mehrfachstreuereignissen. Die O- $K$ -Kante sitzt dabei deutlich auf den Ausläufern der Ti- $L_{3,2}$ -Kante auf. Die Anpassung des Untergrundes mit einem Potenzgesetz erfolgt im Energiebereich vor den beiden Kanten, welcher mittels violetter Umrandung hervorgehoben ist. Den Verlauf der Untergrundfunktionen vor und nach der Kante zeigen die beiden violett gestrichelten Linien. Durch den Abzug der Intensitäten im Untergrund von denen im Spektrum erhält man in den Abbildungen 5.11b und 5.11c die Signalintensität für die Ti- $L_{3,2}$ - respektive O- $K$ -Kante. Die experimentelle Kantenposition für die Ti- $L_{3,2}$ - respektive O- $K$ -Kante wird als das erste Maximum des Anstieges zu 488,08 eV bestimmt. Für die O- $K$ -Kante ergibt sich eine Position von 560,52 eV. Vergleicht man die ermittelten Kantenpositionen mit den tabellierten Werten für die Ti- $L_{3,2}$ - sowie die O- $K$ -Kante von 455,99 eV und 528,94 eV [164], so erkennt man Abweichungen, die nicht mit der Energieverschiebung aufgrund verschiedener chemischer Umgebungen zu erklären sind. Die Prozessierung der Rohdaten umfasst daher nicht nur die Signalab-



**Abb. 5.12:** (a) Die Ti- $L_{3,2}$ -Kante metallischen Titans aufgenommen mit verschiedenen Einstellungen des  $\Omega$ -Filters. Die Position der Ionisationskante im EEL-Spektrum ändert sich in Abhängigkeit von der Position auf dem Detektor. (b) Die Auftragung der experimentellen Kantenposition  $E_{\text{Kante,exp.}}$  über der Differenz von Kantenposition und  $\Omega$ -Filterenergie  $E_{\text{Kante,exp.}} - E_{\text{Filter}}$  kann mit einem Polynom ungeraden Grades angepasst werden, der anschließend zum Erreichen äquidistanter Energieschritte genutzt wird. (c) Darstellung des linearen Zusammenhanges zwischen dispersionskorrigierter Kantenposition  $E_{\text{Kante,disp.}}$  und dem zugehörigen Literaturwert  $E_{\text{Kante,ref.}}$  zur Anpassung der Schrittweite der Energieverlustachse.

trennung, sondern auch die Korrektur der Energieverlustachse.

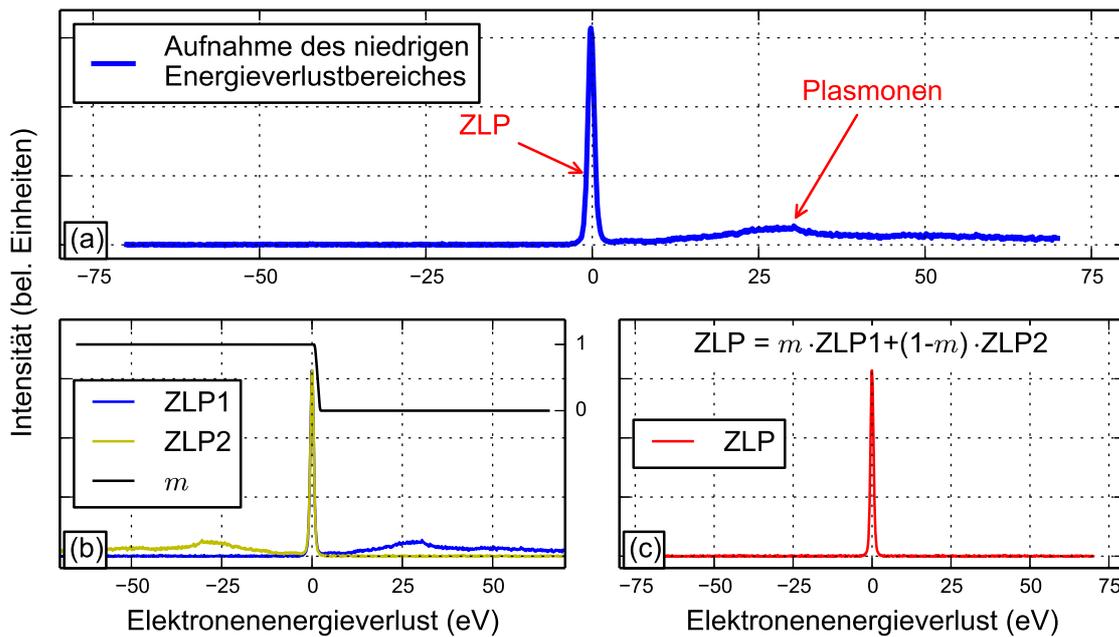
**Anpassung der Energieachse (EELS)** – Die Ermittlung der korrekten Energieverlustachse bedingt die Beachtung verschiedener Fehlerquellen: erstens die Dispersion des Detektors, d.h. der Energieverlust pro Pixel, welcher über den Detektor nichtlinear verläuft, zweitens ein Offset zur eingestellten Filterenergie in Abhängigkeit von der  $\Omega$ -Filtereinstellung, welchem über eine Korrektur der linearisierten Energieverlustschrittweite entgegengewirkt werden kann und drittens eine finale Differenz der korrigierten Kantenposition für eine einzelne Ionisationskante von deren theoretischer Lage im Elektronenenergieverlustspektrum. Wie in Abbildung 5.12a am Beispiel der Ti- $L_{3,2}$ -Kante dargestellt, führt die unterschiedliche Dispersion des Detektors zur Änderung der Position einer Ionisationskante, wenn diese an verschiedenen Stellen auf dem Detektor aufgenommen wird. Die Korrektur der Differenz der Kanten- und Filterposition  $E_{\text{Kante}} - E_{\text{Filter}}$  als Funktion der Kantenposition  $E_{\text{Kante}}$  erfolgt mittels eines Polynoms ungerader Ordnung (siehe Abbildung 5.12b). Die Verwendung des Polynoms  $y = 8,472 \cdot 10^{-7} \cdot x^3 + 1,206 \cdot 10^{-5} \cdot x^2 - 1,146 \cdot 10^{-1} \cdot x + 4,834 \cdot 10^2$  führt zu ei-



**Abb. 5.13:** Darstellung des Einflusses der verschiedenen Korrekturen der Energieverlustachse auf das Rohdatenspektrum von  $\text{SrTiO}_3$  im Bereich der  $\text{Ti-L}_{3,2}$ - (1: 488,08 eV) und  $\text{O-K}$ -Kanten (4: 560,52 eV). Die Dispersionskorrektur führt zur Streckung des Spektrums mit den neuen Kantenenergien für  $\text{Ti-L}_{3,2}$  (2: 485,39 eV) und  $\text{O-K}$  (5: 563,11 eV). Die Änderung der Energieverlustschrittweite verschiebt die beiden Kanten auf 455,53 eV (3) und 528,47 eV (6) für die  $\text{Ti-L}_{3,2}$ - respektive  $\text{O-K}$ -Kante. Abschließend wird eine der beiden Kanten bezüglich Ihrer Referenzposition verschoben, um das finale Spektrum zu erreichen (beispielsweise  $\text{Ti-L}_{3,2}$  +0,47 eV).

ner Spreizung der Energieverlustachse an den Rändern und einer konstanten Dispersion des Detektors. Auf Basis der linearisierten Energieverlustachse werden die Positionen der Ionisationskanten von  $\text{Ti-L}_{3,2}$  und  $\text{O-K}$  zu 485,39 eV respektive 563,11 eV bestimmt. Die Korrelation dieser korrigierten Kantenenergien  $E_{\text{Kante,disp.}}$  mit Literaturwerten  $E_{\text{Kante,ref.}}$  ergibt den in Abbildung 5.12c gezeigten linearen Zusammenhang  $y = 9,385 \cdot 10^{-1} \cdot x$ . Dieser führt zu einer konstanten Reduzierung des Energieverlustes pro Pixel und hat damit auch Auswirkung auf die Lage der Ionisationskanten, welche nun bei 455,53 eV ( $\text{Ti-L}_{3,2}$ ) und 528,47 eV ( $\text{O-K}$ ) zu finden sind. Mit einer Differenz von 0,47 eV zu höherem Energieverlust kann nun beispielsweise die  $\text{Ti-L}_{3,2}$ -Kante abschließend zum entsprechenden Literaturwert verschoben werden. In Abbildung 5.13 sind die Effekte zur Korrektur der Dispersion, der Energieschrittweite sowie der Kantenenergie bezüglich eines Literaturwertes für das Elektronenenergieverlustspektrum von  $\text{SrTiO}_3$  dargestellt.

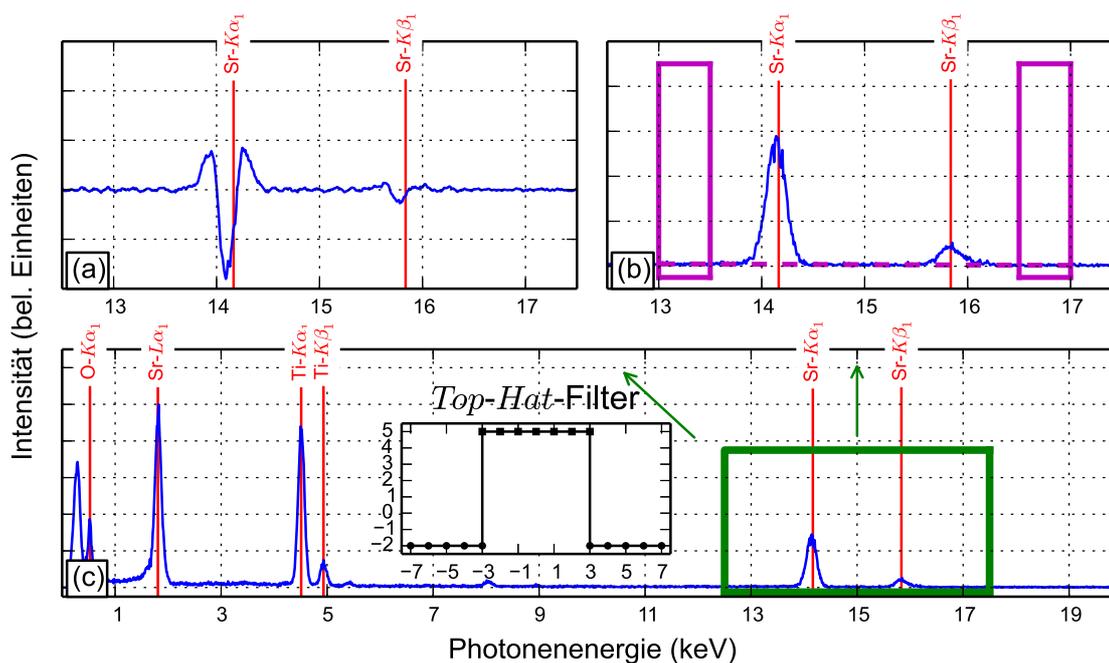
**Nullverlustpeak** – Abbildung 5.14a zeigt für einen  $\text{SrTiO}_3$ -Kristall den Teil des Spektrums mit niedrigem Elektronenenergieverlust. Mit dem Nullverlustpeak (ZLP) und dem Plasmonenberg sind die beiden dominanten Beiträge in diesem Energiever-



**Abb. 5.14:** (a) Der niedrige Elektronenenergieverlustbereich aufgenommen für eine  $\text{SrTiO}_3$ -Probe mit 200 kV Beschleunigungsspannung ohne Rohdatenverarbeitung mit dem Nullverlustpeak (ZLP) und dem Signal der freien Ladungsträger (Plasmonen). (b) Darstellung der notwendigen Schritte zur ZLP-Extraktion: gemessener ZLP (ZLP1) wird am Wert maximaler Intensität gespiegelt (ZLP2). Mit einer Stufenfunktion  $m$  wird der zu extrahierende ZLP-Datensatz gewählt (ZLP1 oder ZLP2). (c) Der extrahierte ZLP sowie die Funktion zu seiner Ermittlung.

lustbereich hervorgehoben. Die Notwendigkeit zum Extrahieren des ZLP aus dem niedrigen Elektronenenergieverlustbereich besteht sowohl für die Bestimmung der Dicke der Lamelle als auch für die Entfernung von Mehrfachstreueffekten durch die Fourier-Ratio-Entfaltung. Das Vorgehen erfordert im ersten Schritt die Spiegelung des Spektrums am Energieverlustwert mit der maximalen Intensität (im ZLP). Beide Spektren sind in Abbildung 5.14b dargestellt. Weiterhin ist in dieser Darstellung die Funktion  $m$  abgebildet. Diese bestimmt über den Zusammenhang  $m \cdot ZLP1 + (1-m) \cdot ZLP2$  welchen Beitrag die beiden Spektren im betrachteten Energieverlustbereich zum ZLP leisten (siehe Abbildung 5.14c).

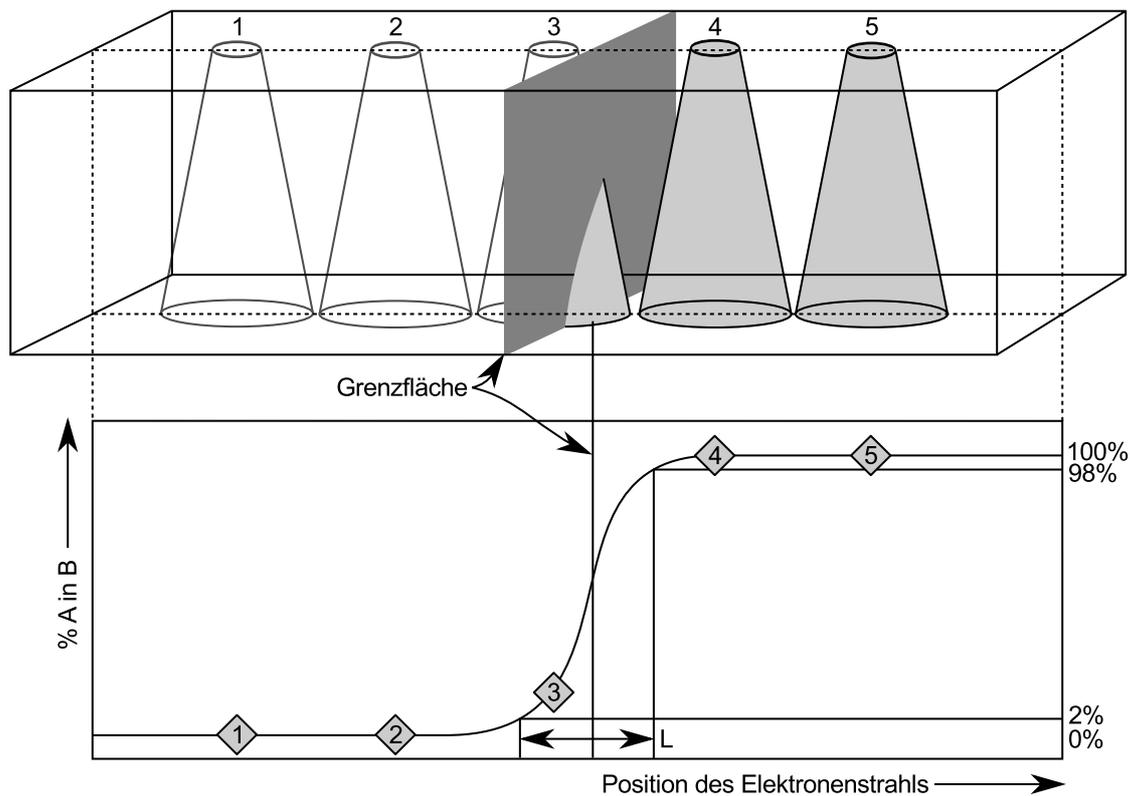
**Untergrundanpassung (EDX)** – Die simultane Aufnahme der charakteristischen Röntgenstrahlung zeigt Abbildung 5.15c für eine  $\text{SrTiO}_3$ -Probe mit Markierungen für  $\text{O-K}\alpha_1$ ,  $\text{Sr-L}\alpha_1$ ,  $\text{Ti-K}\alpha_1$ ,  $\text{Ti-K}\beta_1$ ,  $\text{Sr-K}\alpha_1$  und  $\text{Sr-K}\beta_1$ . Anhand der beiden letzten Linien sollen die Vorgehensweisen zum Untergrundabzug vorgestellt werden. Für den Abzug mittels *Top-Hat*-Filters entspricht jeder Datenpunkt der gewichteten Summe der umliegenden Daten entsprechend der Filterfunktion (siehe Abbildung 5.15c). Im Resultat liegt die Basislinie in dem gefilterten Spektrum in Abbildung 5.15a bei Null. Auch mit der Fenstermethode findet eine saubere Abtrennung des Untergrundes statt. Da-



**Abb. 5.15:** Der in grün hervorgehobene Bereich mit den beiden Sr-K-Linien (a) nach Filterung mit dem *Top-Hat-Filter* und (b) nach Anpassung und Abzug des Untergrundes mittels der Zwei-Fenster-Methode. (c) Das komplette EDX Spektrum von SrTiO<sub>3</sub>. Zur Übersichtlichkeit wurden die Linien des Kohlenstoffes (erste Linie bei niedrigen Energien) sowie des Kupfers (Probenhalter, bei knapp 8 keV) nicht beschriftet.

zu wird der Untergrund im Photonenenergiebereich der beiden Fenster angepasst und anschließend in den Signalbereich extrapoliert. Wohingegen dieses Vorgehen nur bei einem mathematisch beschreibbaren Untergrundverlauf genutzt werden kann, ist das Ergebnis der *Top-Hat-Filterung* unabhängig vom Verlauf des Untergrundes. Schwieriger gestaltet sich dagegen die Bestimmung der Intensität. Ist bei der Fenstermethode die Anpassung zum Beispiel mittels einer Gaußkurve ausreichend, so muss das gefilterte Spektrum mit äquivalent gefilterten Spektren aller betrachteter Elemente in der Probe angepasst werden.

**Bestimmung der Ortsauflösung mittels EDX-Quantifizierung** – Die Bestimmung von  $L$  auf Basis von Gleichung 5.42 wird exemplarisch für die Pt|Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>|Ti-Probe für eine Linienmessung über beide Grenzflächen hinweg (siehe Skizze in Abbildung 5.16) gezeigt. Die EDX-Quantifizierung des Pt|Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>|Ti-Stapels sowie die lineare Anpassung an die Entwicklung der Zusammensetzung der Elemente Nb, O, Pt und Ti an beiden Grenzflächen ist in Abbildung 5.17 dargestellt. Die 2%- als auch 98%-Werte (siehe Abbildungen 5.16 und 5.17) entsprechen den Nominalwerten für Nb (2/7), O (5/7), Pt (1) und Ti (1). Die zugehörigen Positionen entlang der Linienmessung wurden entsprechend den Nominalwerten und dem jeweils ermittelten linearen Zusammenhang bestimmt. Die Ergebnisse der Ermittlung der Ortsauflösung  $R$  bezüglich Gleichung 5.42



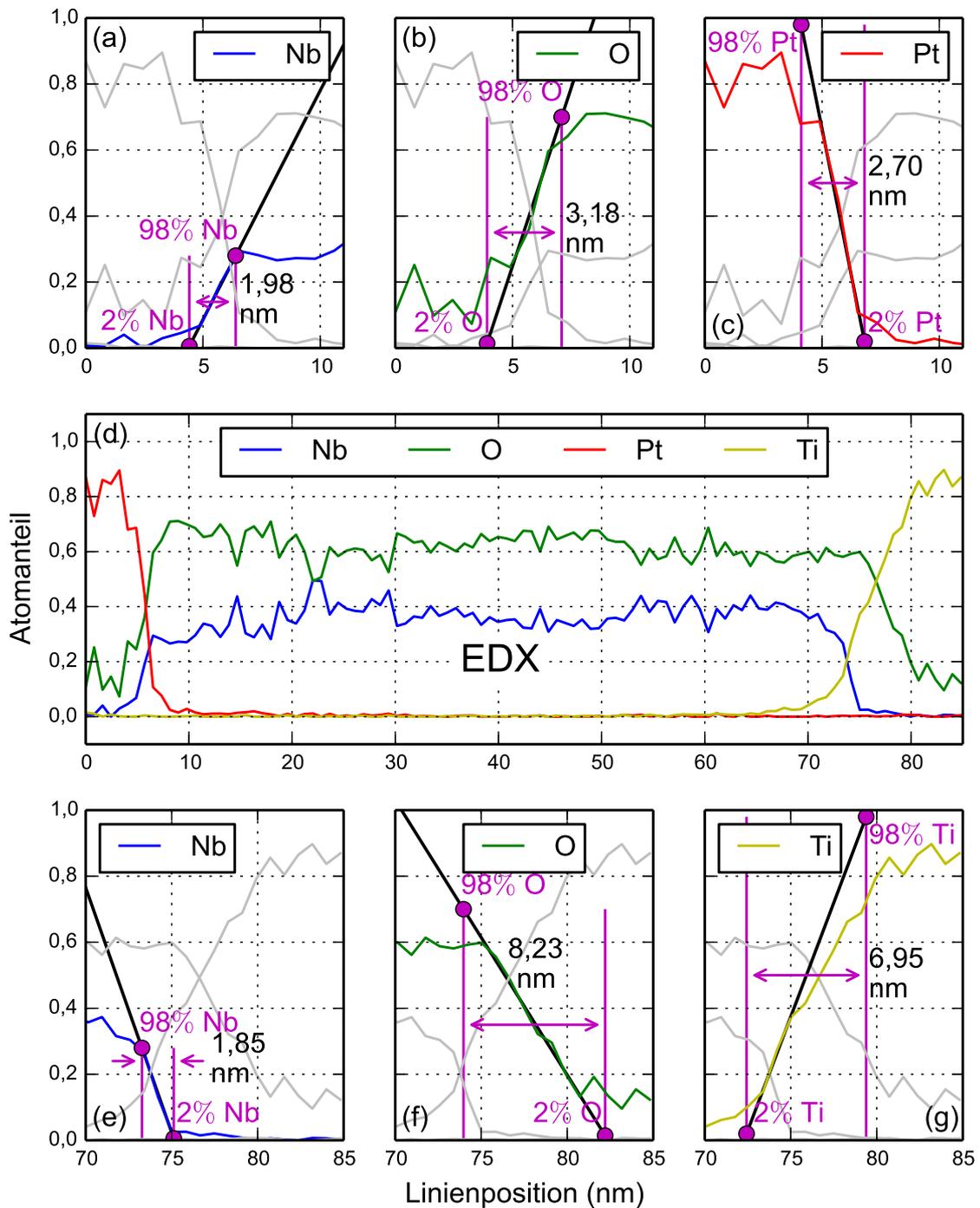
**Abb. 5.16:** Darstellung der Verbreiterung des Elektronenstrahles in der Probe bei einer Linienmessung über eine Grenzfläche der beiden Elemente A und B. Die zugehörige Quantifizierung zeigt die 2%- und 98%-Werte des Anteiles des Elementes A in B und die Differenz  $L$  der entsprechenden Strahlpositionen, welche nach Gleichung 5.42 zur Ermittlung der Ortsauflösung  $R$  verwendet wird (nach [147]).

sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst. Im Durchschnitt ergibt sich eine entsprechende Ortsauflösung  $R$  an beiden Grenzflächen von 5,87 nm (alle Elemente) respektive 3,43 nm (ohne Ti und O der Deckelektrode).

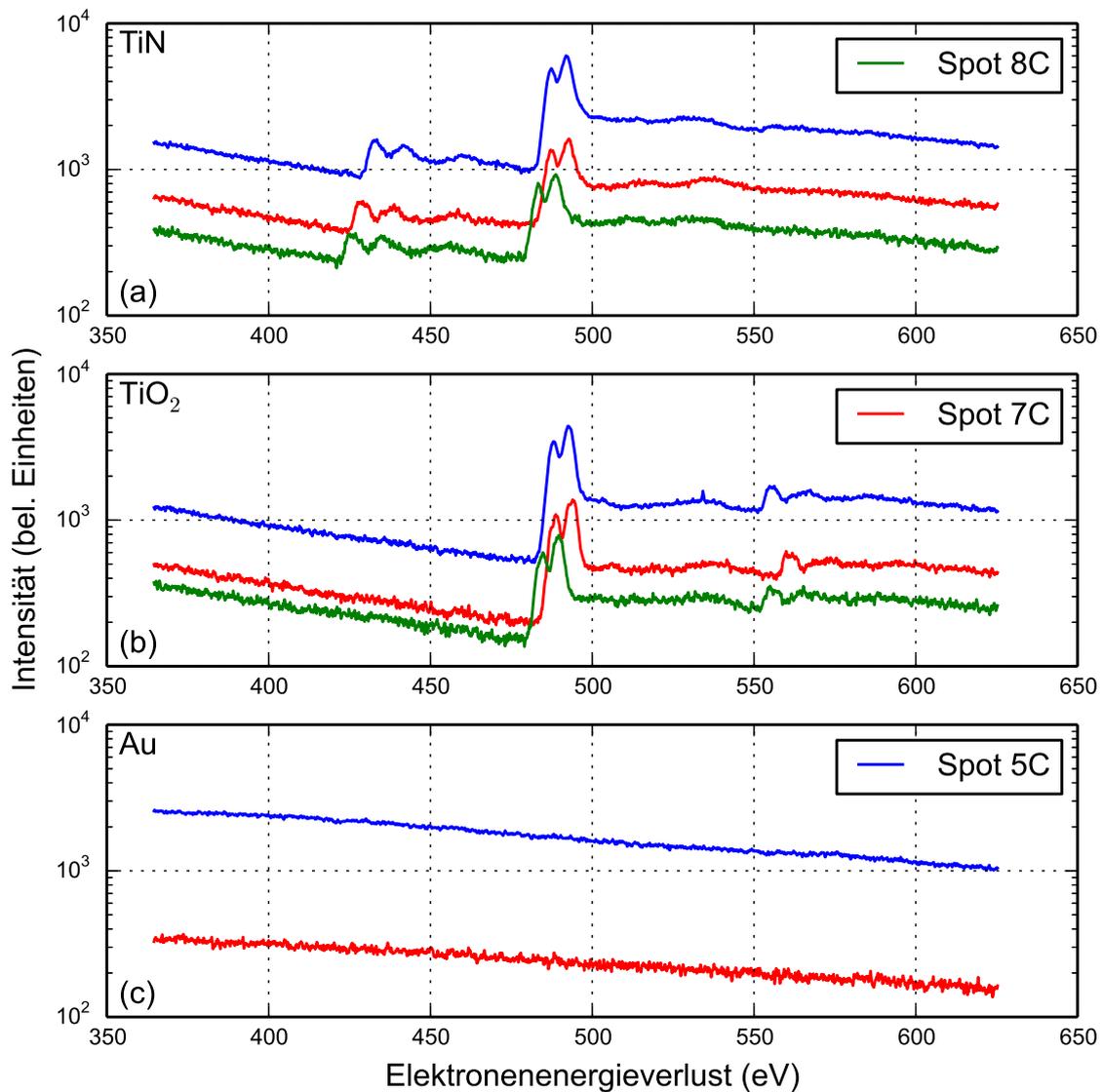
#### 5.2.4. Einfluss verschiedener TEM-Einstellungen

Die Auswirkung unterschiedlicher Einstellungsmöglichkeiten des Transmissionselektronenmikroskopes auf die aufgenommenen Spektren und deren Verarbeitung soll im Folgenden mit dem Fokus auf der Elektronenenergieverlustspektroskopie betrachtet werden.

**Spotgröße** – Im scannenden Modus des TEMs kommt der Spotgröße des Elektronenstrahles eine große Bedeutung zu. Die zwei umfassenden Einstellungsmöglichkeiten sind hierbei der scannende und der analytische Modus. Bei dem Betrieb im letzteren STEM-Modus liegt das Hauptaugenmerk auf einer hohen Anzahl an Elektronen, welche mit der Probe in Wechselwirkung treten, um eine große Ausbeute an sekundären Elektronensignalen zu erzielen. Gleichzeitig ist die räumliche Auflösung auf der Probe durch eine erhöhte Spotgröße reduziert und die Wahrscheinlichkeit für die Strahlenschädigung



**Abb. 5.17:** Darstellung der Bestimmung der Ortsauflösung für die EDX-Linienmessung auf Grundlage der EDX-Quantifizierung (d). (a-c) Die lineare Anpassung an die Profile der Elemente (a) Nb, (b) O und (c) Pt an der Grenzfläche zwischen Bodenelektrode und Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. (e-g) Die Anpassung der Profile von (e) Nb, (f) O und (g) Ti mit einer linearen Funktion an der Grenzfläche zwischen Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und der Deckelektrode. (a-c, e-g) Die Differenz  $L$  zwischen dem nominalen 2%- und 98%-Wert ist für jedes Element einer gemeinsamen Grenzfläche hervorgehoben.



**Abb. 5.18:** Vergleich der Spoteinstellungen 5C, 7C und 8C für die Materialien TiN, TiO<sub>2</sub> und Gold (Au). Die Elektronenenergieverlustspektren für die verschiedenen Spoteinstellungen unterscheiden sich nicht im Detail der Kanten, sondern nur im Wert der Intensität, welche durch die abnehmende Anzahl der Elektronen im beleuchteten Spot in der Reihenfolge 5C, 7C und 8C bestimmt wird. Die Variation der Energieverlustachse ist auf das Fehlen einer absoluten Energieverlustachse zurückzuführen.

**Tab. 5.5:** Die Ergebnisse der linearen Anpassung ( $y = m \cdot x + n$ ) sowie die aus den Positionen der nominalen 2% und 98% Werten des atomaren Anteiles der einzelnen Elemente ermittelten  $L$  und die nach Gleichung 5.42 berechneten Ortsauflösungen hinsichtlich der Ergebnisse der Quantifizierung für Nb, O, Ti und Pt an den beiden Metall|Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Grenzflächen.

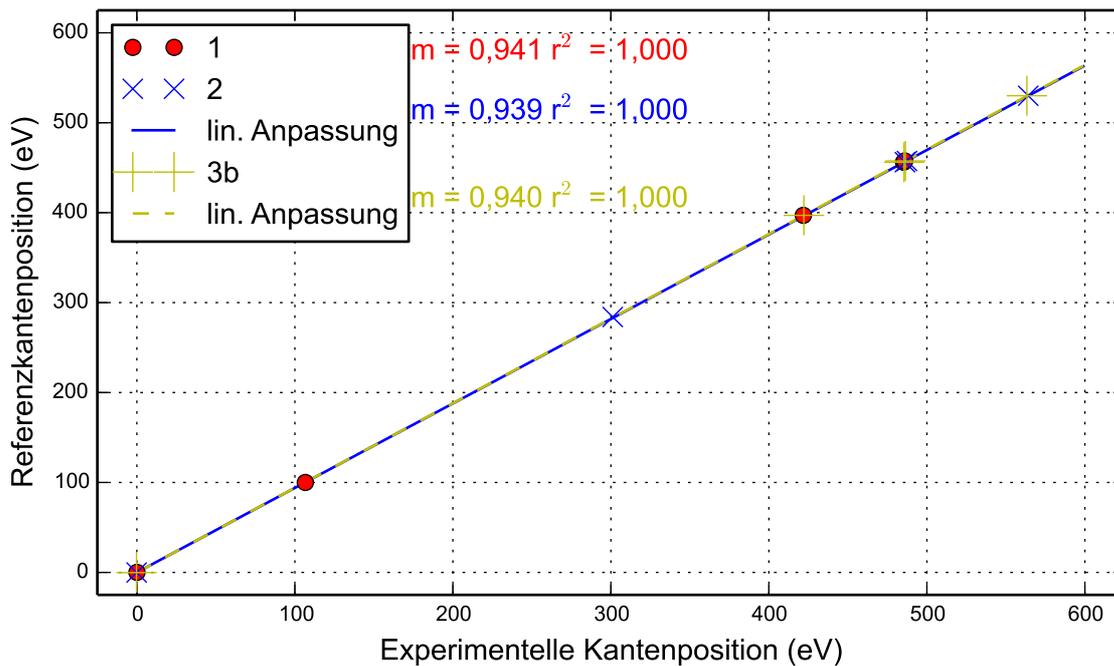
Element	$m$ (nm <sup>-1</sup> )	$n$	$L$ (nm)	$R$ (nm)
Bodenelektrode				
Niob	0,139	-0,608	1,98	2,79
Sauerstoff	0,216	-0,830	3,18	4,50
Platin	-0,355	2,441	3,18	3,82
Deckelektrode				
Niob	-0,148	11,148	1,85	2,61
Sauerstoff	-0,083	6,859	8,24	11,64
Titan	0,138	-9,978	6,95	9,83

der Probe durch die hohe Elektronendosis wächst an. Im scannenden Modus erhält man gegensätzliche Zusammenhänge, da zum einen weniger Elektronen die Probe treffen, mit dieser wechselwirken und diese beschädigen können. Zum anderen ist die räumliche Auflösung für die Aufnahme von Abbildungen mit hohen Vergrößerungen verbessert und die detektierbare Intensität der sekundären Elektronensignale reduziert.

Die elektronenspektroskopische Untersuchung eines Metall-Isolator-Metall-Stapels in dieser Reihenfolge bestehend aus TiN, TiO<sub>2</sub> und Au ergab die Möglichkeit zur Aufnahme der EELS-Daten mit unterschiedlicher Spotgröße. Primär sollte dabei durch die Nutzung eines kleineren Spots die Beschädigung der Probe durch den Elektronenstrahl minimiert werden. In Abbildung 5.18 sind die Rohdaten des Elektronenenergieverlustes mit einer Dispersion von 80  $\mu\text{m}/\text{eV}$  und einer  $\Omega$ -Filtereinstellung von 495 eV für die drei Schichten TiN (a), TiO<sub>2</sub> (b) und Au (c) dargestellt. Unter der Vernachlässigung der Verschiebung der unterschiedlichen Ionisationskanten auf der Energieverlustachse erkennt man, dass die Spektren sich ausschließlich im absoluten Wert der detektierten Intensität unterscheiden, da in Abhängigkeit von der Größe des Spots die Anzahl der Elektronen im Strahl unterschiedlich sind.

Vergleicht man die Ergebnisse zur Korrektur der Energieverlustachse in Abbildung 5.19, so ist für die Auswahl unterschiedlicher Spot-Einstellungen kein nennenswerter Einfluss auf die lineare Anpassung von experimenteller Kantenposition und dem zugehörigen Literaturwert erkennbar. Die Zusammenfassung der Ergebnisse dieser linearen Anpassung in Abhängigkeit von Dispersion, Größe des Spots und der  $\Omega$ -Einstellung zeigt Tabelle 5.6.

**Dispersion** – Die Dispersion beschreibt den Bereich des Detektors, auf welchem ein bestimmter Abschnitt eines EEL-Spektrums aufgenommen wird. Die Einheit ist



**Abb. 5.19:** Darstellung der linearen Anpassung ( $y = m \cdot x$ ) für den Zusammenhang von experimenteller Kantenenergie an mehreren TEM-Terminen (1, 2 und 3b) aufgenommen und dem zu erwartenden Literaturwert. Die EEL-Spektren wurden mit einer Dispersion von  $80 \mu\text{m}/\text{eV}$  (1, 2) und  $200 \mu\text{m}/\text{eV}$  (3b) experimentell ermittelt. Die  $\Omega$ -Filtereinstellung entspricht jeweils dem Referenzwert der Ionisationskantenposition. Die Einstellungen des Elektronenspots entsprechen dem analytischen (1, 2) (Spot 5) und dem scannenden Modus (3b) (Spot 7).

$\mu\text{m}/\text{eV}$ . Je größer der Wert ist, umso kleiner sind die realisierbaren Energieverlustschrittwerten. Entsprechend besser ist die Energieauflösung zur Abbildung der Kantenfeinstruktur bei größeren Dispersionen. Für die Anpassung des Energieverlustinkrementes auf Grundlage des linearen Zusammenhanges zwischen den experimentellen Kantenpositionen und deren Literaturwerten wurde auch der Einfluss der Dispersionseinstellung überprüft. In Abbildung 5.19 sind zwei  $80 \mu\text{m}/\text{eV}$  Datensätze (1, 2) zusammen mit einem Datensatz der Dispersion von  $200 \mu\text{m}/\text{eV}$  (3b) dargestellt. Der Verlauf der linearen Regression deckt sich für die beiden gezeigten Anpassungen 2 und 3b. Die in Tabelle 5.6 komplett aufgeführten Ergebnisse zeigen damit, dass für die Korrektur der Schrittweite des Energieverlustes keine Abhängigkeit von der Detektordispersion besteht.

### 5.3 Fehlerbetrachtung

Der Größtfehler einer Messgröße  $\Delta X$  wird durch die Summe aus den systematischen Fehlern  $\Delta X_s$  und dem zufälligen Fehler  $\Delta X_z$  charakterisiert. Die systematischen Fehler für eine spektroskopische Untersuchung im Transmissionselektronenmikroskop werden zum einen dominiert durch die Wechselwirkung des Elektronenstrahles mit der Probe,

**Tab. 5.6:** Vergleich der unterschiedlichen Anpassungsergebnisse zur Korrektur der Schrittweite der linearisierten Energieverlustachse für drei TEM-Termine (1, 2 und 3). Für die Aufnahmen wurde zum einen die Dispersion zu  $80 \mu\text{m}/\text{eV}$  (1, 2, 3a und 3c) sowie zum anderen mit  $200 \mu\text{m}/\text{eV}$  (3b) gewählt. Die Filtereinstellung entsprach dabei entweder der referenzierten Kantenposition (A) oder der Einstellung für die zu korrigierende Linienmessung (B). Die Auswahl der Größe des Spots entspricht der analytischen (5, hohe Elektronendosis) und der scannenden (7, geringe Elektronendosis) Einstellung.

Messung	m	$r^2$	$\Omega$ -Filter	Spot	Dispersion ( $\mu\text{m}/\text{eV}$ )
1	0,941	1,000	A	5	80
2	0,939	1,000	A	5	80
3a	0,941	1,000	B	7	80
3b	0,940	1,000	A	7	200
3c	0,940	1,000	B	7	80

welche sich durch Strahlenschäden und der Kontamination mit Kohlenstoffspezies ausdrücken und zum anderen durch die Stabilität der Position des Elektronenstrahles auf der Probe. Der zufällige Fehler basiert hauptsächlich auf der Zählstatistik der auszuwertenden EDX- und EELS-Signale. Die Umrechnung des Zählwertes  $N$  entsprechend einer Poissonverteilung innerhalb einer Ionisationskante oder einer charakteristischen Röntgenlinie in die Standardabweichung  $\sigma$  erfolgt mit

$$\sigma = \sqrt{N}. \quad (5.43)$$

Der zufällige Fehler, mit dem ein weiterer zufälliger Messwert in einen definierten Bereich um einen Messwert  $N$  auftritt, wird bestimmt durch das Produkt aus dem Wert der studentischen  $t$ -Verteilung für eine bestimmte statistische Sicherheit und der Standardabweichung  $\sigma$ . Ausgewählte Werte der  $t$ -Verteilung zeigt Tabelle 5.7 [165]. Hängt eine Ergebnisgröße  $Y$  von mehreren fehlerbehafteten Größen  $X_1, X_2, \dots$  ab, kann der Fehler über das Fehlerfortpflanzungsgesetz als Summe der Quadrate der mit dem Fehler der Messgröße  $\sigma_{X_1}, \sigma_{X_2}, \dots$  multiplizierten partiellen Ableitungen von  $Y$  nach  $X_1, X_2, \dots$  ermittelt werden [165].

**Tab. 5.7:** Der Wert der  $t$ -Verteilung bestimmt den zufälligen Fehler und beschreibt die Wahrscheinlichkeit, mit welcher das Ergebnis einer Messung innerhalb des Produktes aus  $t$  und der Standardabweichung  $\sigma$  um einen bestimmten Messwert gemessen wird [165].

statistische Sicherheit (%)	Wert der $t$ -Verteilung	zufälliger Fehler
50,000	0,674	$0,674 \cdot \sigma$
68,269	1,000	$1,000 \cdot \sigma$
95,450	2,000	$2,000 \cdot \sigma$
99,730	3,000	$3,000 \cdot \sigma$
99,994	4,000	$4,000 \cdot \sigma$

Für die Quantifizierung der EELS-Daten (siehe Gleichung 5.30) errechnet sich der Fehler der Quantifizierung  $\sigma_{C_A/C_B(\text{eels})}$  mit dem folgenden Zusammenhang

$$\begin{aligned}\sigma_{C_A/C_B(\text{eels})} &= \sqrt{\left(\frac{\partial C_A}{\partial I_A} \cdot \sigma_{I_A}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_A}{\partial I_B} \cdot \sigma_{I_B}\right)^2} \\ &= \sqrt{\left(\frac{\sigma_A}{\sigma_B \cdot I_B} \cdot 3 \cdot \sqrt{I_A}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_A \cdot I_A}{\sigma_B \cdot I_B^2} \cdot 3 \cdot \sqrt{I_B}\right)^2}.\end{aligned}\quad (5.44)$$

Die fehlerbehafteten Größen sind hierbei die Intensitäten  $I_A$  und  $I_B$  innerhalb der Ionisationskanten der beiden Elemente mit den zugehörigen Fehlern  $\sigma_{I_A} = 3 \cdot \sqrt{I_A}$  und  $\sigma_{I_B} = 3 \cdot \sqrt{I_B}$  (der Faktor 3 ergibt sich nach Tabelle 5.7). Der Fehler der EDX-Quantifizierung  $\sigma_{C_A/C_B(\text{edx})}$  hängt nach Gleichung 5.34 zusätzlich vom Fehler der  $k_{AB}$ -Bestimmung  $\sigma_{k_{AB}}$  ab. Mit dem Fehlerfortpflanzungsgesetz erhält man damit

$$\begin{aligned}\sigma_{C_A/C_B(\text{edx})} &= \sqrt{\left(\frac{\partial C_A}{\partial k_{AB}} \cdot \sigma_{k_{AB}}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_A}{\partial I_A} \cdot \sigma_{I_A}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_A}{\partial I_B} \cdot \sigma_{I_B}\right)^2} \\ &= \sqrt{\left(\frac{I_A}{I_B} \cdot \sigma_{k_{AB}}\right)^2 + \left(\frac{k_{AB}}{I_B} \cdot 3 \cdot \sqrt{I_A}\right)^2 + \left(-\frac{k_{AB} \cdot I_A}{I_B^2} \cdot 3 \cdot \sqrt{I_B}\right)^2}.\end{aligned}\quad (5.45)$$

Für die experimentelle Bestimmung des Cliff-Lorimer-Faktors  $k_{AB}$  mittels linearer Regression entsprechend Gleichung 5.41 wird zur Ermittlung der Fehler die Kovarianzmatrix genutzt. Der relative Fehler der Bestimmung des Schnittpunktes der Regressionsgerade mit der Ordinate  $\sigma_n/n$  wird hierbei genutzt, um die Unsicherheit für den ermittelten Cliff-Lorimer-Faktor  $k_{AB} = \exp(n) = \exp(\log(k_{AB})_0)$  zu berechnen.

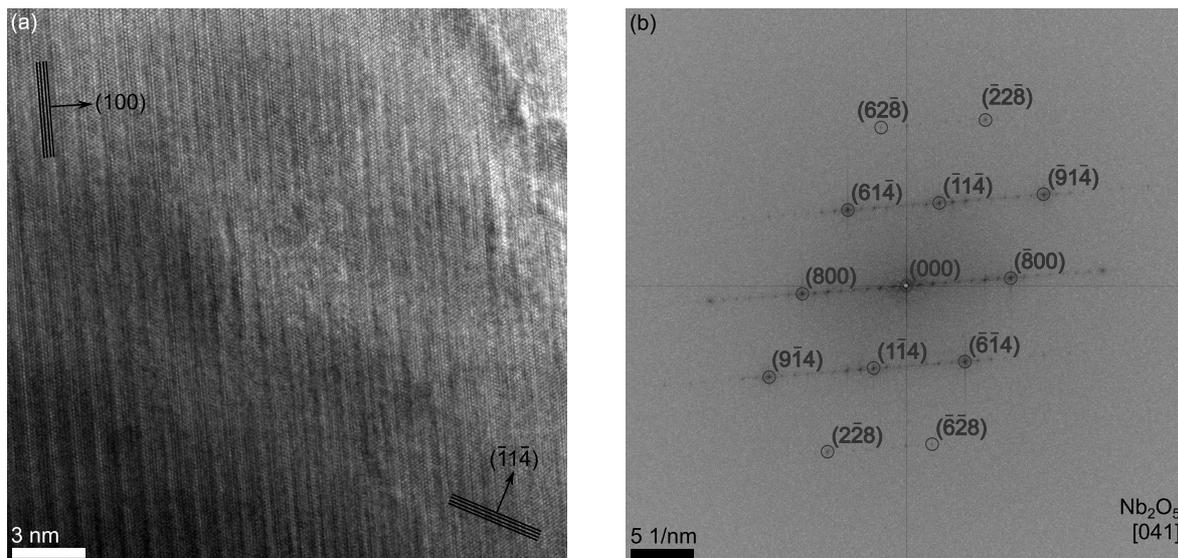
Der Vergleich der Abhängigkeiten der Summe der systematischen Fehler  $\Delta X_s$  und des zufälligen Fehlers  $\Delta X_z$  von der Messdauer für die Elektronenenergieverlust- und energiedispersive Röntgenspektroskopie im Transmissionselektronenmikroskop zeigt gegensätzliche Abhängigkeiten. Die Reduzierung des dominierenden Einflusses des Probedriftes, der Strahlenschäden sowie der Probenkontamination führt im Experiment am TEM zwangsläufig zu einem erhöhten zufälligen Fehler durch eine schlechte Zählstatistik. Diese Betrachtung gilt insbesondere für die Bestimmung der Quantifizierung mittels EDX, da bei einer EDX-Messung das minimale Probenvolumen der TEM-Lamelle für kleine Messzeiten eine gute Zählstatistik ausschließt, während hingegen die Zählstatistik der EEL-Spektroskopie für ein geringes Probenvolumen optimal ist.

## 6 Metall|Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Grenzfläche: Widerstandsschalten infolge von Sauerstoffunterstöchiometrie

Das folgende Kapitel zeigt die mikrostrukturellen und spektroskopischen Untersuchungen an der Metall|Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Grenzfläche in einem resistiven Speicherelement. Der Nachweis, dass die untersuchten Proben die Charakteristik eines schaltbaren Widerstandes aufweisen, befindet sich in Form von  $I$ - $U$ -Kennlinien im Anhang A. Zunächst wird auf die beiden Referenzmaterialien, ein Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Pulver und ein LiNbO<sub>3</sub>-Einkristall, sowie die diesbezüglichen Vorarbeiten zur Auswertung von EELS- und EDX-Messdaten eingegangen, bevor im Weiteren die Transmissionselektronenmikroskopie der Metall|Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>|Metall-Stapel dargestellt wird. Durch einen etablierten Prozess wurden verschiedene MIM-Stapel hergestellt, die sich hinsichtlich des Materials der Deckelektrode (Platin, Aluminium und Titan) unterscheiden. Für die Analyse am TEM erfolgten alle Präparationen, mit Ausnahme des LiNbO<sub>3</sub>-Kristalles, mittels fokussiertem Ionenstrahl.

### 6.1 Referenzmaterialien – Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und LiNbO<sub>3</sub>

Voraussetzung für die qualitative Betrachtung sowohl der EELS-Nahkantenstruktur als auch die quantitative Auswertung der EDX-Daten ist die Untersuchung von Verbindungen des Niobs und Sauerstoffes mit bekannter Struktur sowie Zusammensetzung. Kristallines Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Pulver wurde dazu von der Firma Alfa GmbH bezogen und umfassend charakterisiert. Die mikrostrukturelle Auswertung des Röntgenbeugungsexperimentes ergab eine monokline Zelle (Raumgruppe  $P121$ ) mit den Gitterparametern  $a = 2,119$  nm,  $b = 0,3822$  nm sowie  $c = 1,935$  nm [166] und einer maximalen Abweichung von 1,55 ‰ vom Literaturwert [25]. Die HRTEM-Aufnahme zeigt ausgeprägte einkristalline Bereiche und einen Gradienten der Probendicke von großen zu kleinen Intensitätswerten (siehe Abbildung 6.1a). In der zugehörigen Fourier-Transformation sind nur Intensitätsmaxima wahrzunehmen, die zu einer gemeinsamen  $[0\ 4\ 1]$ -Zonenachse zuge-

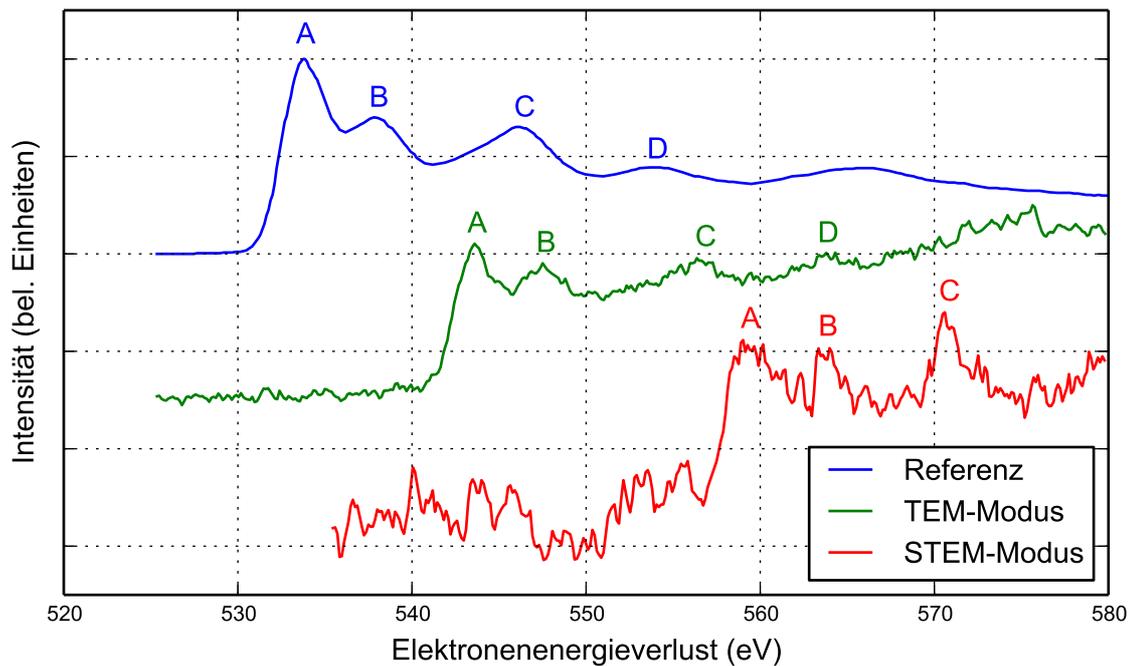


**Abb. 6.1:** (a) Eine hochauflösende Darstellung des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Pulvers mit der dazugehörigen schnellen Fourier-Transformation (b). Den Netzebenen in der HRTEM-Abbildung können hinsichtlich der [0 4 1]-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Zonenachse die Indizes (1 0 0) und (1  $\bar{1}$  4) zugeordnet werden.

ordnet werden können (siehe Abbildung 6.1b). Die in Darstellung 6.1a hervorgehobenen Netzebenen werden auf dieser Basis mit (1 0 0) und (1  $\bar{1}$  4) indiziert. Die Nahkantenstruktur der Elektronenenergieverlustspektren des Sauerstoffes an der *K*-Kante sind in Abbildung 6.2 für die Aufnahme im TEM- und STEM-Modus mit der Literatur [167] verglichen.

Während das Referenzspektrum mit 300 kV Beschleunigungsspannung auf einem Leo 922 Omega TEM mit einer Energieauflösung von  $\sim 1,2$  eV sowie einem Sammelhalbwinkel  $\beta$  von 4,8 mrad und einem Konvergenzwinkel  $\alpha$  von  $\beta/3$  aufgenommen wurde, erfolgten die eigenen Experimente mit 200 kV Beschleunigungsspannung sowie den Konvergenz- und Sammelhalbwinkeln  $\alpha = 18,0$  mrad und  $\beta = 5,5$  mrad.

Die Kantenpositionen der beiden experimentellen Spektren stimmen nicht mit dem Literaturspektrum überein. Während die Kantenenergie für die STEM-Messung aufgrund des  $\Omega$ -Filters systematisch bei höherem Elektronenenergieverlust zu erwarten ist, wurde bei der TEM-Messung der Energieverlust über eine Änderung der Hochspannung realisiert, um den  $\Omega$ -Filteroffset zu umgehen. Dabei wurde die korrekte Nulllage des Energiefilters nach dem Wechsel des Modus nicht noch einmal überprüft. Obwohl die Kantenposition für beide experimentelle Spektren nicht mit dem Literaturspektrum übereinstimmt, sind sowohl der charakteristische Doppelpeak (A, B) sowie die folgenden Peaks und Buckel (C, D) deutlich zu erkennen und für eine qualitative Auswertung der Nahkantenstruktur an der O-*K*-Ionisationskante geeignet. Die Stöchiometrie des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Pulvers wurde mittels EDX-Messungen am Rasterelektronenmikroskop überprüft und zu 29,65 at.-% Niob und 70,35 at.-% Sauerstoff bestimmt [168]. Die TEM-Untersuchungen hinsichtlich des  $k_{AB}$ -Faktors (siehe Abschnitt 5.2.2) zur Quan-



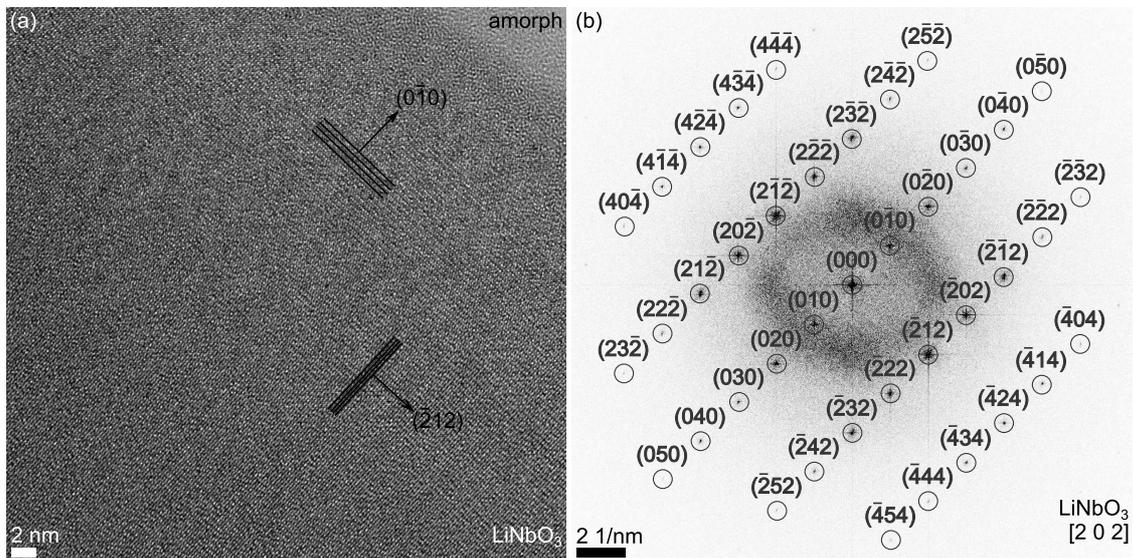
**Abb. 6.2:** Die Elektronenenergieverlustspektren des  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Pulvers aufgenommen an der O-K-Ionisationskante im TEM- sowie STEM-Modus verglichen mit einem Referenzspektrum aus [167]. Alle drei Spektren sind zur besseren Übersichtlichkeit versetzt dargestellt. Das unterschiedliche Ausmaß des Rauschens ist auf die Wahl der Belichtungsdauer von  $10 \times 10$  s (TEM) und  $3 \times 17$  s (STEM) zurückzuführen. Die Energieverlustachse entspricht jener der EELS-Rohdaten.

tifizierung konnten aufgrund des zu geringen Sauerstoffsignals, verursacht durch die für geringe Probendicken dominanten Elektronenstrahlschäden, nicht reproduzierbar durchgeführt werden.

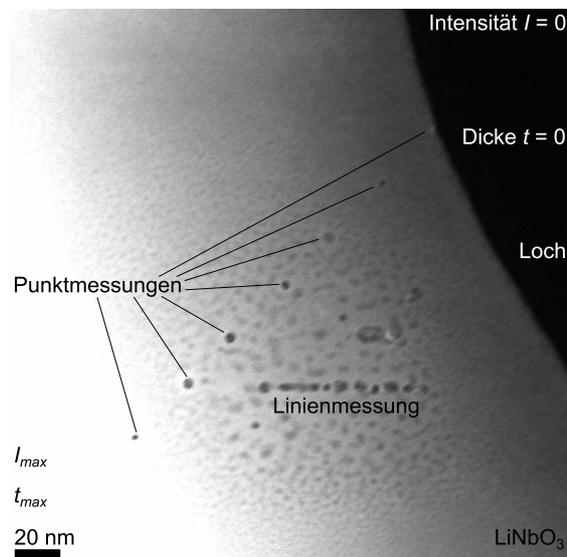
Aus diesem Grund wurde für die  $k_{AB}$ -Bestimmung auf einen trigonalen  $\text{LiNbO}_3$ -Einkristall (Raumgruppe  $R3c$ ) [135] der Firma CrysTec GmbH, Berlin zurückgegriffen. Im TEM waren ausgedehnte einkristalline sowie ein kleiner präparationsbedingt amorphisierter Bereich erkennbar (siehe Abbildung 6.3a). Der hohe Ordnungsgrad des Einkristalles spiegelt sich auch in der Fourier-Transformation der HRTEM-Aufnahme wider (siehe Abbildung 6.3b). Hier sind zum einen nur Spots der Einstrahlrichtung  $[202]$  dargestellt und zum anderen sind für diese Zonenachse Reflexe bis zu  $hkl$ -Werten mit  $k = 5$  zu erkennen. Für das HRTEM-Bild kann man aufgrund der Indizierung des FFT-Musters den sichtbaren Netzebenen die  $hkl$ -Tripel  $(0\bar{1}0)$  sowie  $(\bar{2}12)$  zuordnen.

## 6.2 $k_{AB}$ -Bestimmung für die EDX-Quantifizierung

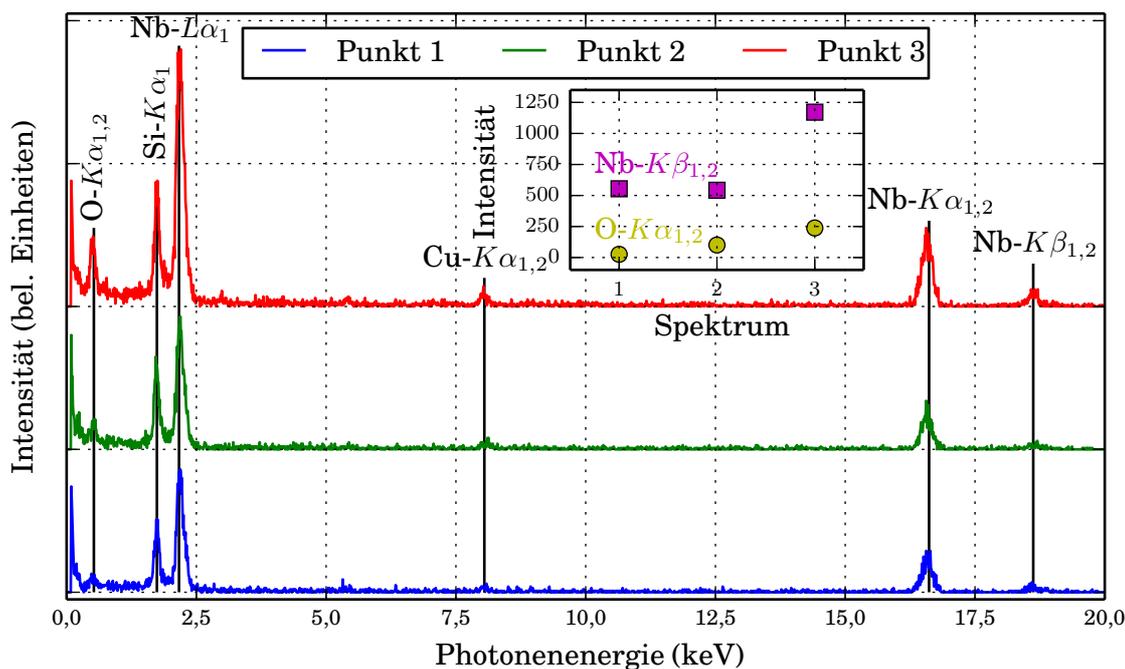
Die Bestimmung des Cliff-Lorimer-Faktors aus den Sensitivitätsfaktoren zweier Elemente A und B ist ein notwendiger Schritt für eine belastbare Quantifizierung von EDX-Daten (siehe Abschnitt 5.2.2). Die Anwendung der in diesem Abschnitt skizzierten Schritte erfordert eine Probe bekannter Zusammensetzung sowie einen Gradienten



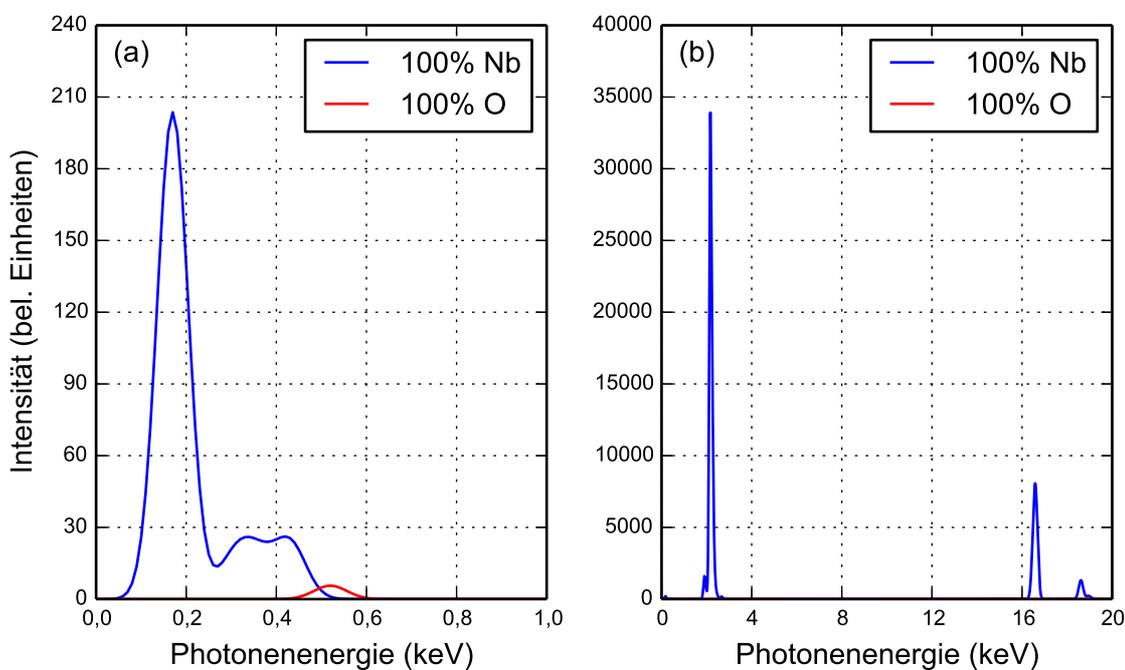
**Abb. 6.3:** (a) Hochaufgelöste TEM-Abbildung der einkristallinen LiNbO<sub>3</sub>-Probe nahe der Kante. (b) Die Fourier-Transformation zeigt eine [202]-Zonenachse.



**Abb. 6.4:** TEM-Abbildung der LiNbO<sub>3</sub>-Probe mit einem Teil der Messpositionen der EDX-Spektren zur  $k_{AB}$ -Bestimmung. Die Aufnahme erfolgte mit dem Dunkelfelddetektor im scannenden TEM-Modus. Die Dynamik des Bildes verdeutlicht die zunehmende Dicke der Probe von schwarz (Loch, keine Intensität) bis weiß (bezüglich des Bildausschnittes maximale Probendicke, größte Intensität). Im Bild ist auch der Versuch einer Linienmessung zu erkennen, die aufgrund der in diesem Bereich relativ konstanten Probendicke nicht zur  $k_{AB}$ -Bestimmung herangezogen wurde.

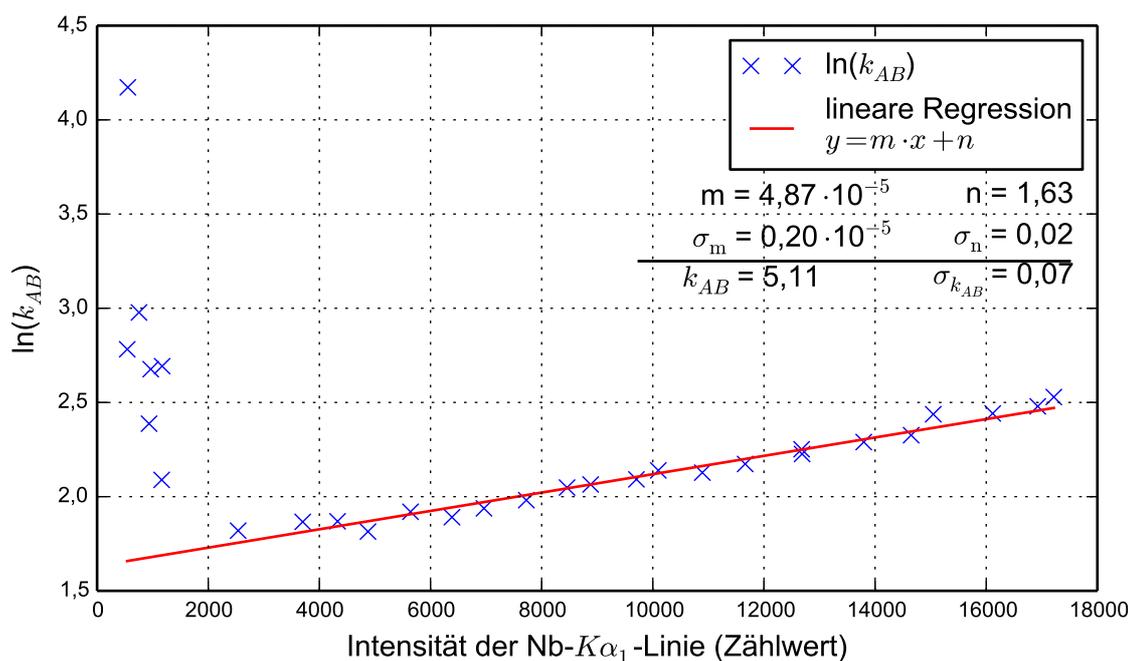


**Abb. 6.5:** Auszug aus dem EDX-Datensatz aufgenommen zur  $k_{AB}$ -Bestimmung am  $\text{LiNbO}_3$ . Die drei Spektren entsprechen den dem Loch am nächsten gelegenen Punktmessungen (siehe Abbildung 6.4). Zu erkennen sind die charakteristischen Linien des Niobs sowie die Sauerstoff- $K\alpha_{1,2}$ -Linie. Ein geringer Anteil des Signales entstammt auch dem Kupfer des Probenträgers sowie präparationsbedingte Verunreinigungen wie Silizium. Das Teilbild zeigt die ermittelten Intensitäten für die Niob- $K\alpha_{1,2}$ - und  $\text{O-K}\alpha_{1,2}$ -Linie.



**Abb. 6.6:** Darstellung der mittels DTSA II [163] simulierten EDX-Spektren für Niob und Sauerstoff, welche im Folgenden nach der *Top-Hat*-Filterung zur Intensitätsbestimmung bei den experimentellen Daten verwendet werden. Die Simulation erfolgt unter Berücksichtigung des Aufbaus und der Geometrie des Detektors für eine reine Probe aus Niob bzw. Sauerstoff mit einer Dicke von 10 nm. Zur Verbesserung der Übersicht wurde sowohl der (a) niederenergetische als auch der (b) komplette Bereich der Photonenergie der simulierten EDX-Spektren dargestellt.

der Dicke über die TEM-Lamelle. Die Präparation einer einkristallinen LiNbO<sub>3</sub>-Probe mittels ungerichteten Ionenbeschuss erfüllt beide Vorgaben. Zum einen ist das Verhältnis der Anteile beider Elemente Nb und O in der Probe  $c_{\text{Nb}}/c_{\text{O}} = 0,2/0,6 = 1/3$  bekannt, zum anderen bedingt die Art der Präparation mit wachsender Entfernung von der Kante eine zunehmende Dicke der Probe. Zum Erreichen einer aussagekräftigen Datenlage wurden 31 energiedispersive Röntgenspektren mit einer *Live Time* (*Live Time* beschreibt die Differenz von Gesamtzeit (*Real Time*) der Messung und der Totzeit des Detektors (*Dead Time*)) von 50 s entlang einer Strecke von knapp 500 nm Länge ausgehend vom Loch der Probe aufgenommen. In Abbildung 6.4 ist ein Teil der Datenpunkte beginnend am Loch dargestellt. Das Dunkelfeldbild zeigt anhand der Dynamik des Bildes eine deutliche Zunahme der Dicke der LiNbO<sub>3</sub>-Probe. Drei exemplarische EDX-Spektren aus diesem Bereich nahe des Loches sind in Abbildung 6.5 dargestellt. Neben den charakteristischen *K*- und *L*-Linien des Niobs und der *K*-Linie des Sauerstoffes ist zusätzlich die *K*-Linie des Siliziums zu erkennen. Diese ist ein Resultat der präparationsbedingten Verunreinigung beim Dünnen des LiNbO<sub>3</sub>-Kristalles, welcher dazu auf Silizium aufgebracht wurde. Der Abzug des Untergrundes erfolgt durch die Anwendung eines *Top-Hat*-Filters (siehe Teilbild der Abbildung 5.15) auf die aufgenommenen EDX-Daten. Die Anpassung der gefilterten Daten mittels äquivalent gefilterten Referenzspektren des Nb und O (siehe Abbildung 6.6) führt zu einer Linearkombination, welche die charakteristischen Intensitäten beider Elemente beschreibt. Da die Zusammensetzung  $(c_A/c_B)_{\text{std}}$  bekannt ist, kann nun der Cliff-Lorimer-Faktor  $k_{AB}$  mit Gleichung 5.40 als Funktion der Intensität der Nb-*K* $\alpha_1$ -Linie ( $I \sim t$ ) angegeben und entsprechend Gleichung 5.41 dargestellt werden (siehe Abbildung 6.7). Die logarithmische Auftragung des  $k_{AB}$ -Faktors über der Nb-*K* $\alpha_1$ -Intensität zeigt zwei unterschiedliche Bereiche mit der Grenze bei knapp 2000 Nb-*K* $\alpha_1$ -Zählereignissen. Betrachtet man die Intensitäten der Nb-*K* $\alpha_1$ - und O-*K* $\alpha_1$ -Linie nahe dem Loch (siehe Teilbild der Abbildung 6.5), so erkennt man einen unsystematischen Verlauf. Beispielsweise wird im ersten Datenpunkt beinahe kein Signal des Sauerstoffes, dafür ein deutliches des Niobs detektiert. Bei der Bestimmung des  $k_{AB}$ -Faktors wird dieses Intensitätsverhältnis durch einen übermäßig vergrößerten  $k_{AB}$ -Wert mit dem festgelegten Verhältnis der beiden Elemente verknüpft. Bis zur Nb Intensität von 2000 Zählereignissen nähert sich das Sauerstoffsignal aufgrund der abnehmenden Elektronenstrahlenschäden an der Probe, welche durch Erhitzen im Vakuum zum Verlust von Sauerstoff im Oxid führen, im Vergleich mit Niob immer mehr dem erwarteten linearen Verlauf an (siehe 6.7). Aus dem Schnittpunkt der Anpassung der Daten oberhalb von 2000 Zählereignissen der Nb-*K* $\alpha_1$ -Linie mit der y-Achse  $\ln(k_{AB})_0$  kann der Cliff-Lorimer-Faktor für eine Schichtdicke  $t = 0$  (d. h. ohne Absorption) zu  $5,11 \pm 0,07$  bestimmt werden (siehe Tabelle 6.1). Stand kein geeignetes Referenzmaterial zur Verfügung, wurden die not-



**Abb. 6.7:** Die Abhängigkeit der  $k_{AB}$ -Werte von der Intensität der Niob- $K\alpha_1$ -Linie zeigt zwei Bereiche unter- und oberhalb eines Zählwertes von 2000. Die lineare Anpassung mit der Form  $y = m \cdot x + n$  erfolgt im höherenergetischen Bereich, da das Sauerstoffsignal für kleine Probendicken nicht wie erwartet mit der Niobintensität korreliert (siehe Abbildung 6.5). Die Grafik zeigt mit dem Anstieg  $m$  und den Absolutwert  $n$  sowie den zugehörigen Fehlern  $\sigma_m$  und  $\sigma_n$  das Ergebnis der linearen Anpassung.

wendigen  $k_{AB}$ -Faktoren berechnet. Dazu erfolgte eine Simulation von EDX-Spektren mit unterschiedlicher Zusammensetzung unter Berücksichtigung des Detektoraufbaues und dessen Geometrie mittels des NIST-Softwarepaketes DTSA-II, die Intensitätsermittlung auf Grundlage der bestimmten Referenzspektren und die  $k_{AB}$ -Bestimmung nach Gleichungen 5.34 und 5.40 (siehe Tabelle 6.1) [169].

**Tab. 6.1:** Zusammenfassung der auf verschiedene Art ermittelten Cliff-Lorimer  $k_{AB}$ -Faktoren. Die simulierten Werte basieren auf mittels der NIST-DTSA-II-Routine [163] berechneten EDX-Spektren [169]. Der experimentelle Datenpunkt wurde mit der Horita-Methode [170] ermittelt. Alle  $k_{AB}$ -Faktoren beziehen sich auf Niob und stellen die Verknüpfung zwischen der Intensität und dem Atomanteil her. Für die berechneten  $k_{AB}$ -Faktoren ist ein relativer Fehler von bis zu 20% zu erwarten [147].

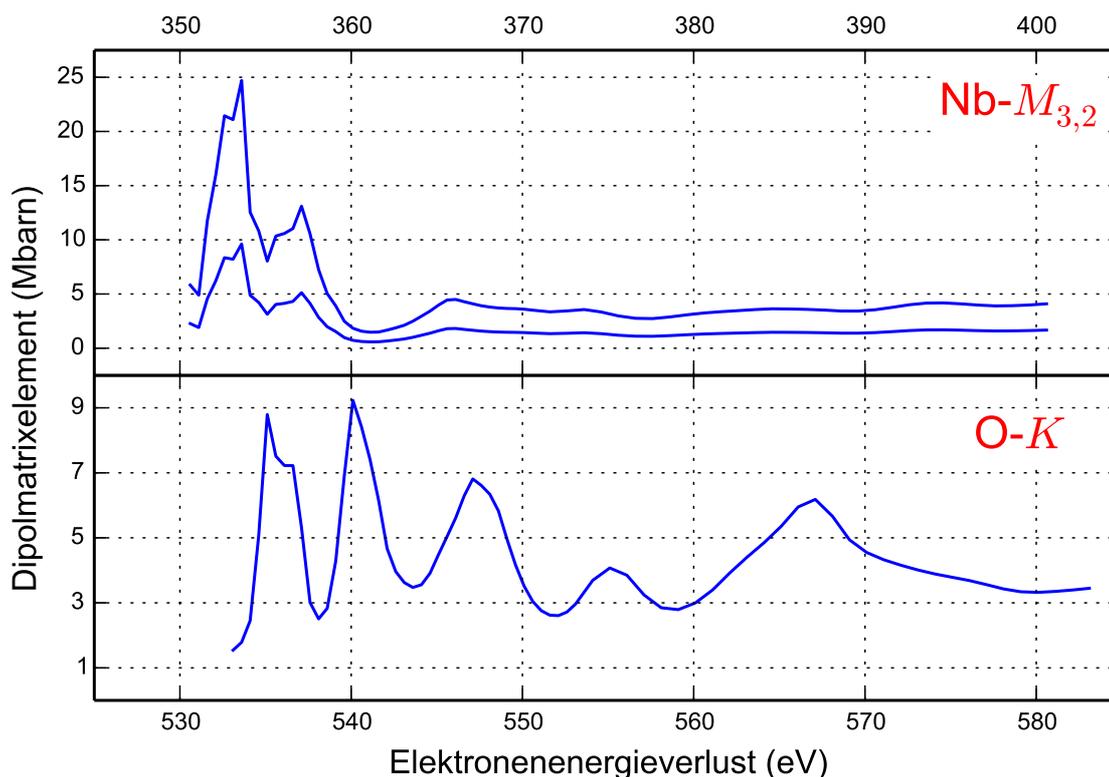
Element	Nb	O	Pt	Ti	Al
$k_{AB}$ (sim.)	1	6,24	0,48	0,51	0,81
$k_{AB}$ (exp.)	1	$5,11 \pm 0,07$	–	–	–

### 6.3 Bestimmung des Wirkungsquerschnittes $\sigma(\Delta)$ für die EELS-Quantifizierung

Die Ermittlung der Einheitsflächendichte  $N$  für ein Element aus der Intensitätsverteilung  $I_k$  innerhalb einer seiner Ionisationskanten erfolgt vergleichbar zur EDX-Spektroskopie über einen Proportionalitätsfaktor  $\sigma$  (siehe Gleichung 5.28). Zur Bestimmung des Wirkungsquerschnittes  $\sigma$  nach Gleichungen 5.26 und 5.27 wird das Dipolmatrixelement  $|\chi_{0n}|$  benötigt. Für die beiden Ionisationskanten Nb- $M_{3,2}$  und O- $K$  des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wurde  $|\chi_{0n}|$  mit einem Strukturvorschlag für ein reduziertes Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Nb<sub>12</sub>O<sub>29</sub>, Raumgruppe  $Cmcm$ , ICSD-Nummer 160157) [171] und einen Atom-Cluster von 5 Å Radius um das absorbierende Atom mit dem Softwarepaket *Finite Difference Method Near Edge Spectroscopy* (FDMNES) [157] berechnet. Die Abhängigkeit vom Energieverlust der Elektronen für die beiden Ionisationskanten Nb- $M_{3,2}$  und O- $K$  zeigt die Abbildung 6.8. Entsprechend Gleichung 5.30 kann nun unter Nutzung der integralen Signalintensität im Bereich  $\Delta$  einer Ionisationskante und dem Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  in diesem Verlustenergiebereich  $\Delta$ , welcher nach den Gleichungen 5.26 und 5.27 auf das Dipolmatrixelement  $|\chi_{0n}|$  zurückzuführen ist, die Einheitsflächendichte  $N$  der beiden Elemente Nb und O berechnet werden.

### 6.4 Mikrostruktur der MIM-Stapel

Die Beschreibung der verschiedenen MIM-Stapel erfolgt mittels deren Hellfeldabbildungen (siehe Abbildung 6.9). In Abhängigkeit von der Vergrößerungseinstellung erkennt man bei allen Stapelvarianten mit Titanhaftvermittler, Platinbodenelektrode und Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Übereinstimmungen im grundlegenden Aufbau für die MIM-Stapel. Für den Aluminiumstapel ist sogar der komplette Schichtstapel auf dem Siliziumwafer zu erkennen (siehe Abbildung 6.9b). Die Rauigkeiten an den spezifischen Grenzflächen zwischen den einzelnen Schichten innerhalb der Proben sind klein. Eine vergrößerte Rauigkeit zeigt nur die Oberfläche der Aluminiumelektrode. Hier ist die Oberflächenrauigkeit durch die säulenartige Kristallisation des Aluminiums stark erhöht. Betrachtet man die interessante Grenzfläche des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zur Deckelektrode, ist für die Platinstapel keine Zwischenschicht erkennbar (siehe u. a. das Teilbild der Abbildung 6.9a). Im Gegensatz dazu zeigen die TEM-Abbildungen der Stapel mit reaktiven Deckelektroden (Aluminium und Titan) eine Reaktion an der Grenzfläche (siehe Teilbild der Abbildung 6.9b und Abbildung 6.9c). Vergleicht man diese beiden Elektrodenmaterialien, so zeichnet sich die zusätzliche Schicht durch eine signifikant unterschiedliche Stabilität aus. Die Schichtdicke zwischen Aluminium und Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist mit  $(2,36 \pm 0,18)$  nm mit der Zeit stabil (siehe Abbildung 6.9b). Für den MIM-Stapel mit Titandeelektrode konnte be-

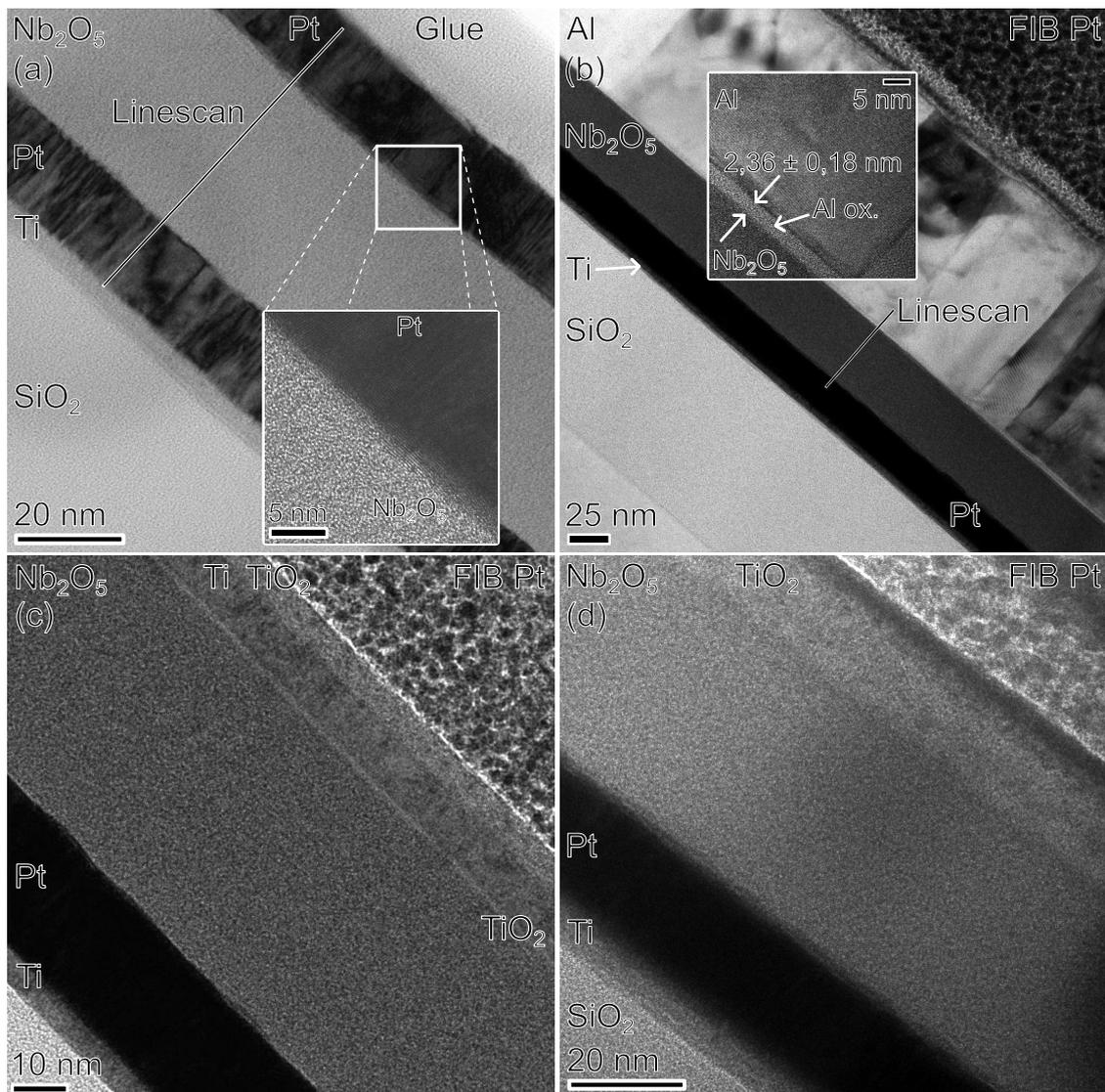


**Abb. 6.8:** Darstellung der Dipol-Matrix-Elemente als Funktion des Elektronenenergieverlustes für die beiden Ionisationskanten Nb- $M_{3,2}$  und O- $K$  als Ergebnis der Simulation der Röntgenabsorptionsspektroskopie mit FDMNES [157].

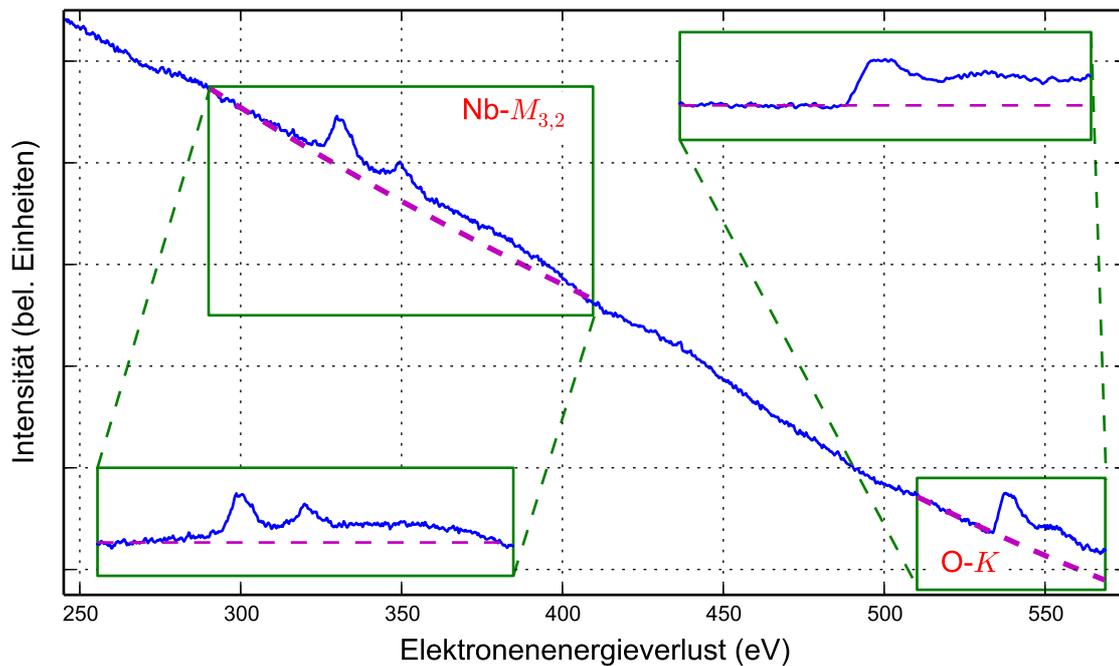
obachtet werden, dass sich nicht nur an der unteren, sondern auch an der oberen Grenze der Titanschicht eine zusätzliche Schicht bildet (siehe Abbildung 6.9c), die nach 1 $\frac{1}{2}$  Jahren zu einer durchgehenden Titanoxidschicht zusammengewachsen sind (siehe Abbildung 6.9d).

## 6.5 Quantifizierung der MIM-Stapel

Die Quantifizierung der EEL- und EDX-Spektren erfolgt nach Abzug des Untergrundes wie in den Abschnitten 5.2.1 und 5.2.2 dargelegt. Beispielhaft ist der Untergrundabzug für das Elektronenenergieverlustspektrum des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in einem MIM-Stapel zwischen Platin- und Aluminiuelektrode anhand der Nb- $M_{3,2}$ - und O- $K$ -Ionisationskante in Abbildung 6.10 dargestellt. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte in unmittelbarer Nähe der aus Platin bestehenden Bodenelektrode, um den Einfluss einer eventuellen Reaktion an der Al-Grenzfläche auf die Nahkantenstrukturen zu verhindern. Bedingt durch den amorphen Charakter der Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schicht ist der Fingerabdruck der Elektronenenergieverlustnahkantenstruktur des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nicht erkennbar [167]. Die Energieverlustachse ist in Abbildung 6.10 und auch im Folgenden nur hinsichtlich der Dispersion des Detektors korrigiert, um im kompletten Energieverlustbereich eine konstante Ener-



**Abb. 6.9:** Mikrostrukturübersicht der untersuchten Platin|Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>|Metall-Stapel (Metall = (a) Pt, (b) Al und (c, d) Ti). Die eingefügten Grafiken (a, b) zeigen eine vergrößerte Darstellung der Grenzfläche zur Deckelektrode. Aufnahme (d) zeigt die Grenzfläche (c) nach knapp 1 1/2 Jahren.

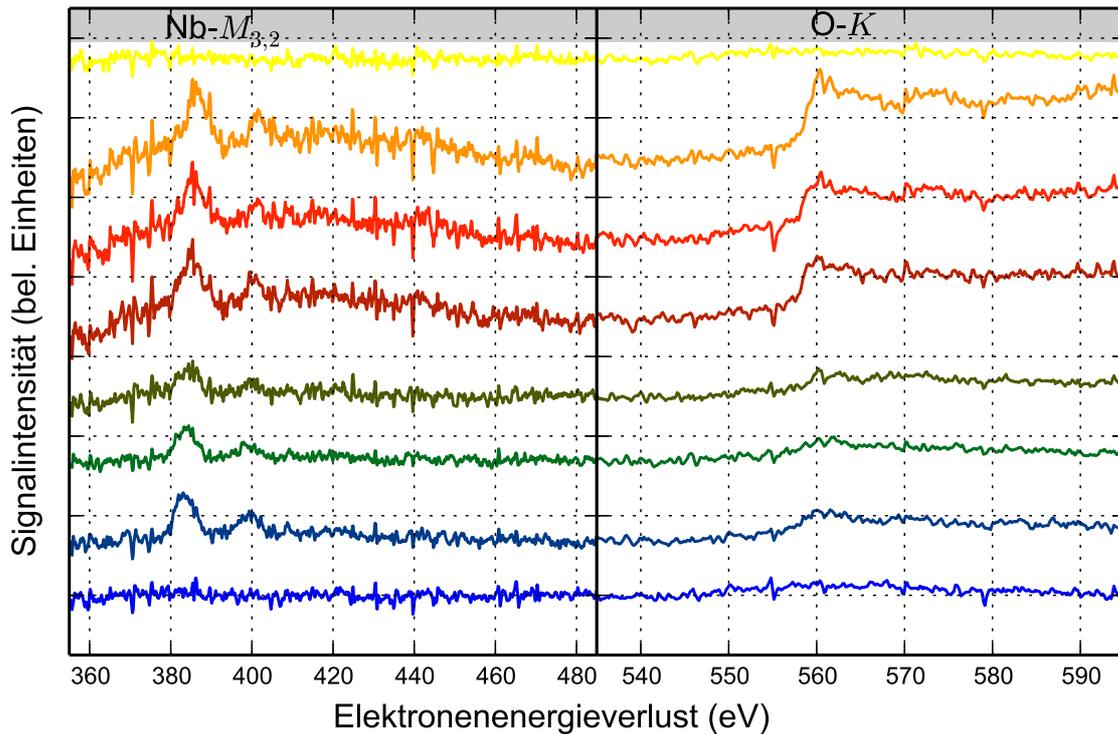


**Abb. 6.10:** Elektronenenergieverlustspektrum einer  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Dünnschicht zwischen zwei Elektroden aus Platin und Aluminium nahe der Platin-Elektrode. Für die beiden Kanten von Nb- $M_{3,2}$  und O- $K$  sind zusätzlich die extrahierten Signalintensitäten als Einfügung dargestellt. Die Datenverarbeitung der Energieverlustachse umfasst von den in Abschnitt 5.2.3 dargestellten Schritten nur die Dispersionskorrektur. Die beiden Kantenpositionen können daher nicht den publizierten Energien entsprechen [167].

gieschrittweite zu erreichen. Auf die Anpassung der Energieverlustschrittweite und des Offsets zum Literaturwert der Nb- $M_{3,2}$ - oder O- $K$ -Kante wurde verzichtet. Die beiden Kantenpositionen entsprechen daher nicht ihren Literaturwerten [167].

### 6.5.1. Platin| $\text{Nb}_2\text{O}_5$ |Platin-Stapel

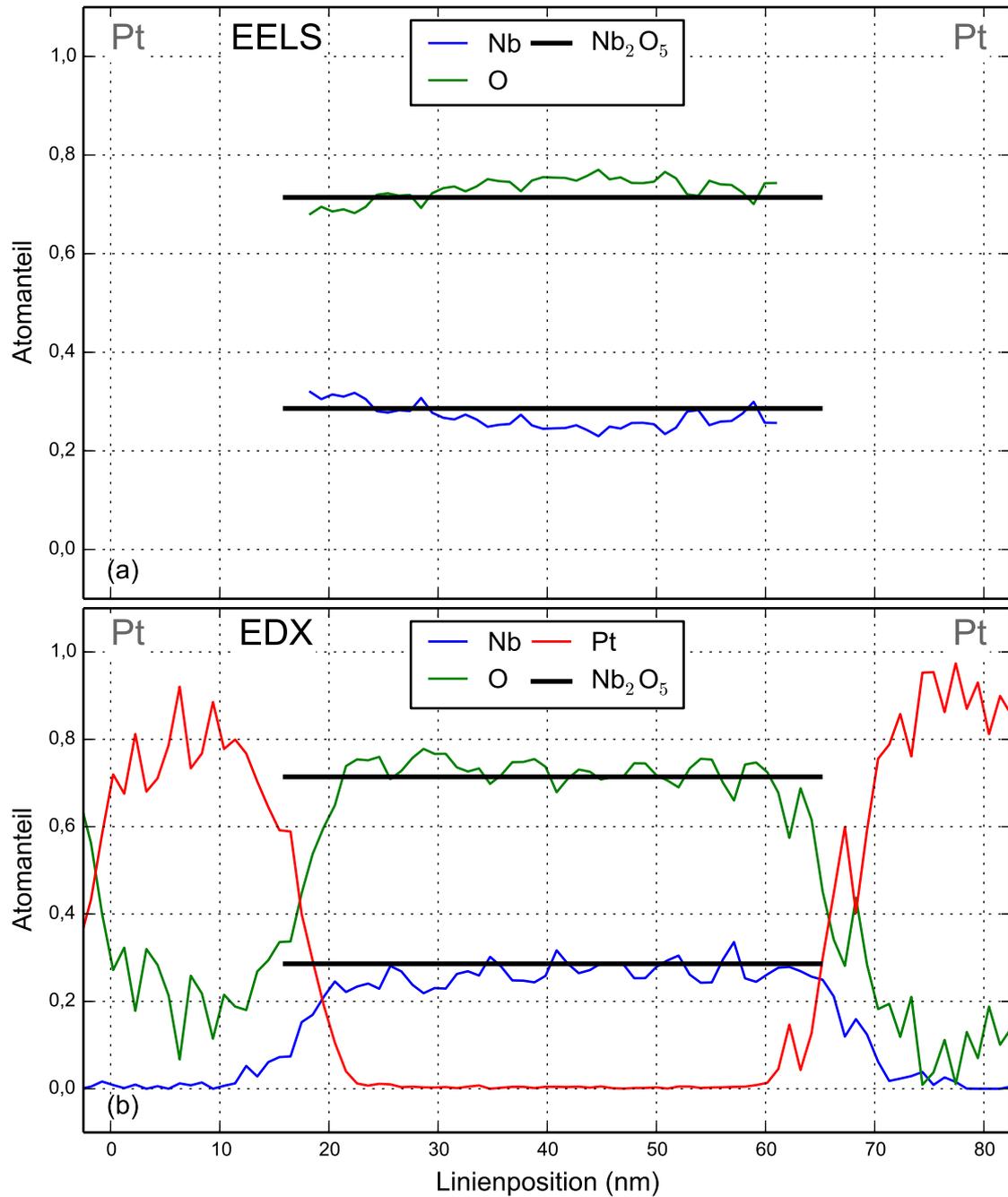
Zu Beginn soll ein MIM-Stapel mit Platin als edle Deckelektrode betrachtet werden, da somit eine Reaktivtion an der Grenzfläche nicht zu erwarten ist. Die EELS- und EDX-Daten für die Quantifizierung wurden entlang einer Linie von der Boden- zur Deckelektrode aufgezeichnet (siehe Abbildung 6.9a). Die Form der Nb- $M_{3,2}$ - sowie der O- $K$ -Ionisationskante ist nach dem Abzug des Untergrundes für ausgewählte, äquidistante Messpositionen in Abbildung 6.11 zusammengestellt. Deutlich erkennt man das im Vergleich zum Rauschen sehr niedrige Elektronenenergieverlustsignal. Zurückzuführen ist dieses auf eine umfangreiche Kontamination mit Kohlenstoff, welche sich in einer überaus starken C- $K$ -Kante äußert, auf der die gezeigten Kanten des Niobs und Sauerstoffes aufsitzen. Aufgrund der niedrigen Intensität in den beiden Kanten und des amorphen Charakters des  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ist die Nahkantenstruktur nicht mit den zu erwartenden Nahkantenstrukturen für die verschiedenen Oxide des Niobs [167] zu vergleichen.



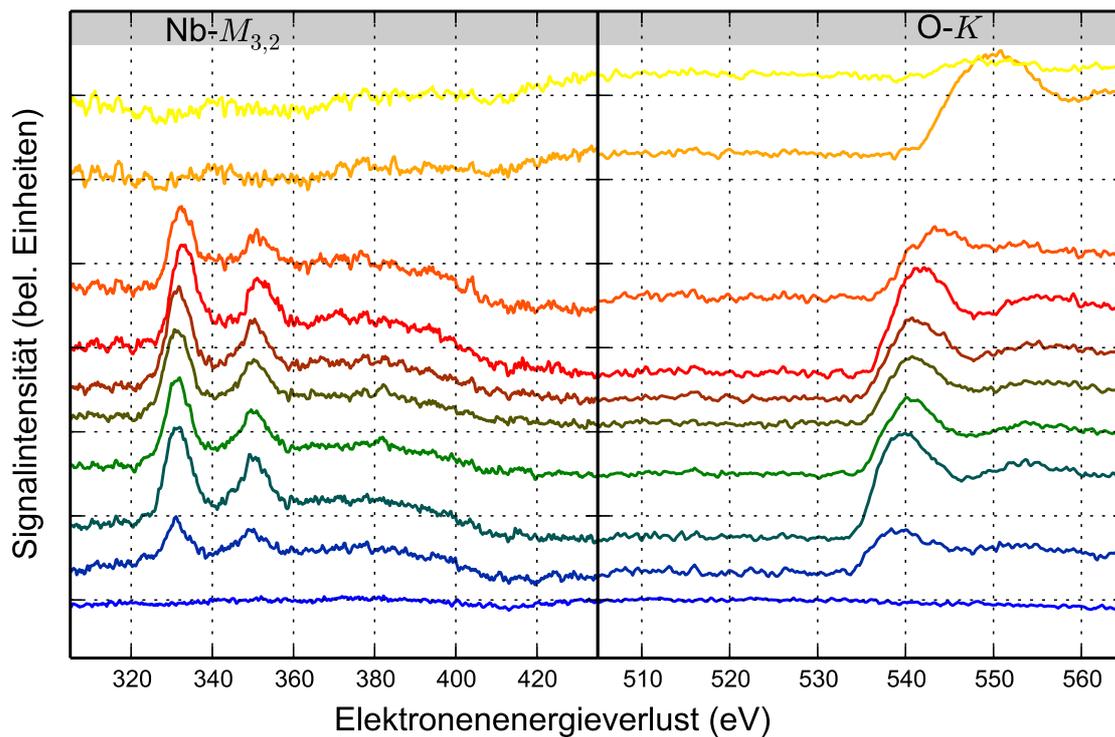
**Abb. 6.11:** Signalintensitäten der Nb- $M_{3,2}$ - und O- $K$ -Kante extrahiert aus einer EELS-Linienmessung über einen Pt|Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>|Pt-Stapel hinweg. Das erste (blau) und das letzte (gelb) dargestellte Spektrum wurde in der Boden- bzw. Deckelektrode aufgenommen.

Die Position der O- $K$ -Kante ist entlang der Linienmessung konstant und deutet damit nicht auf eine Änderung der chemischen Umgebung der Sauerstoffatome hin.

Für die EELS-Datenpunkte, welche innerhalb der Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schicht zwischen der Boden- und Deckelektrode aufgenommen wurden, zeigt Abbildung 6.12a die Atomanteile des Niobs und Sauerstoffes. Die Zusammensetzung der Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schicht orientiert sich mit 2/7 (Nb) sowie 5/7 (O) an der Zusammensetzung des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. In der Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schicht bestätigen die EDX-Messungen (siehe Abbildung 6.12b) innerhalb der Messgenauigkeit das Ergebnis der Quantifizierung mittels Elektronenenergieverlustspektroskopie (siehe Abbildung 6.12a). Außerhalb der Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schicht nimmt die Intensität der Nioblinien auf Null ab, während in beiden Elektroden ein relativ großer Anteil Sauerstoff gemessen wird. Durch das kontinuierliche Bremsstrahlenspektrum sowie das charakteristische Spektrum der Probe kann Röntgenstrahlung auch außerhalb der Position des Elektronenstrahles angeregt werden. Dieser Effekt führt fälschlicherweise zu einem erhöhten Signal. Für die Intensität der Sauerstoff- $K$ -Linie ist dieser Effekt deutlich an dem Anstieg seines Anteiles innerhalb der Platinbodenelektrode hin zum Titanhaftvermittler zu erkennen, welcher potentiell durch das thermische SiO<sub>2</sub> oxidiert worden ist. Die simultan aufgezeichnete Intensität der Platinlinien nimmt an den beiden Grenzflächen zu Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf Null ab. Aus dem Verlauf der Atomanteile von Platin, Niob und Sauer-



**Abb. 6.12:** Die Zusammensetzung der Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schicht aus den (a) Elektronenenergieverlustspektren der Kanten Nb-M<sub>3,2</sub> und O-K sowie aus den (b) energiedispersiven Röntgenspektren ermittelt und über den Platin-Isolator-Platin-Stapel hinweg, beginnend in der Bodenelektrode, dargestellt. Aufgrund der Abwesenheit von Ionisationskanten des Platins im aufgenommenen Elektronenenergieverlustbereich findet Pt nur innerhalb der EDX-Quantifizierung Berücksichtigung.



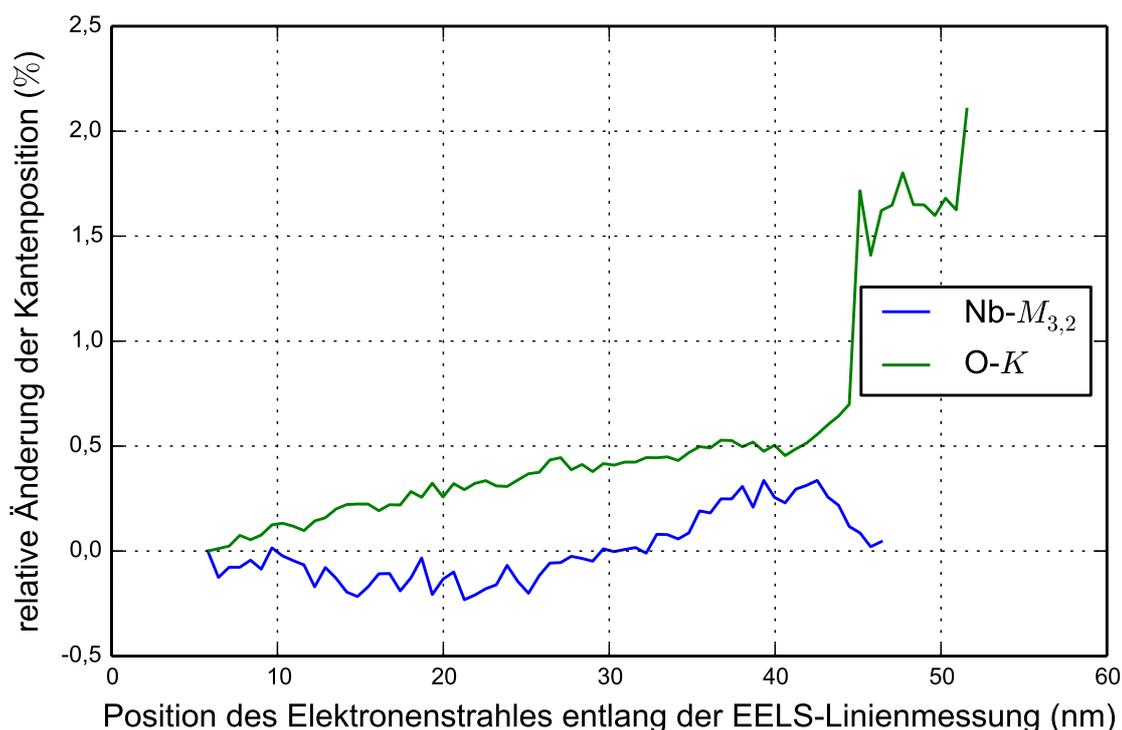
**Abb. 6.13:** Signalintensitäten der Nb- $M_{3,2}$ - und O- $K$ -Kante extrahiert aus einer EELS-Linienmessung über einen Pt|Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>|Al Stapel hinweg. Deutlich ist die Änderung der O- $K$ -Kantenposition beim Wechsel der Position des Elektronenstrahles aus dem Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hin zum oxidierten Aluminium zu sehen. Der oberste und unterste Signalverlauf entspricht einer Messung innerhalb der Aluminiumelektrode respektive der Platinelektrode.

stoff an der Grenzfläche von Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Deckelektrode kann eine Ortsauflösung [147] der EELS/EDX-Messung von 15,67 nm aus dem EDX-Profil ermittelt werden.

Der relative Fehler der Quantifizierung nach Gleichung 5.44 ergibt sich auf Grundlage der maximalen Intensitäten innerhalb der Nb- $M_{3,2}$ - ( $4,56 \cdot 10^5$  Zählereignisse) und der O- $K$ -Ionisationskante ( $9,52 \cdot 10^5$  Zählereignisse) zu maximal 1,77%. Im Gegensatz dazu liefert die Auswertung der EDX-Daten nach Gleichung 5.45 auf Basis der geringen Intensitäten der Nb- $K_{\alpha}$ - (maximal  $1,77 \cdot 10^3$  Zählereignisse) und der O- $K_{\alpha}$ -Linie (maximal  $1,14 \cdot 10^3$  Zählereignisse) einen maximalen relativen Fehler von 13,19%. Dieser markante Unterschied bestätigt die Aussage des Kapitels 5.3 hinsichtlich der Minimierung systematischer Fehlerquellen gegenüber dem statistischen Fehler im Speziellen für die Aufnahme von EDX-Spektren.

### 6.5.2. Platin|Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>|Aluminium-Stapel

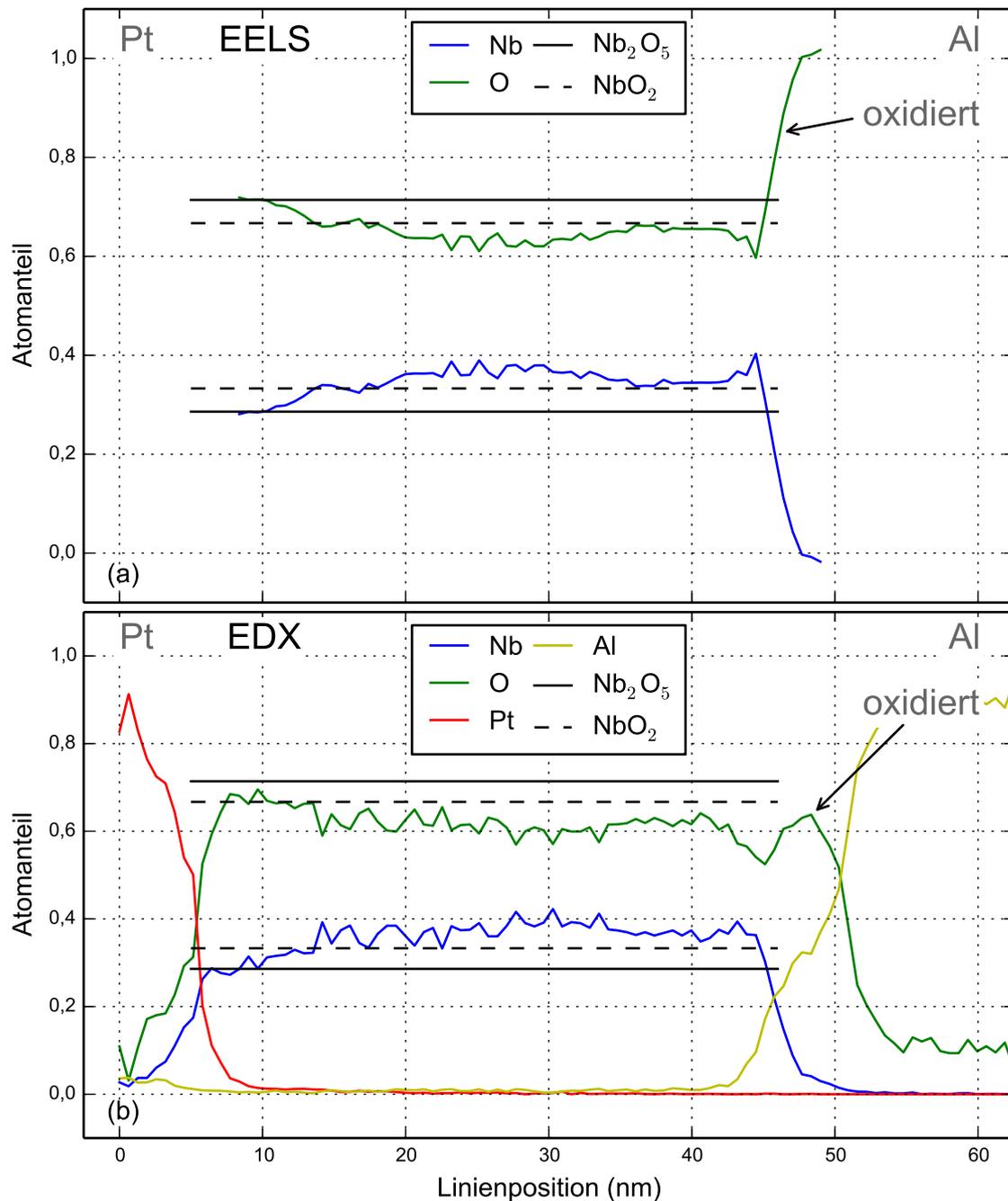
Die spektroskopische Charakterisierung der Aluminiumprobe erfolgte entlang der Linie in Abbildung 6.9b. Die Signalverläufe der Nb- $M_{3,2}$ - und der O- $K$ -Kante sind im Bild 6.13 nach Abzug des Untergrundes dargestellt. Die Nahkantenstruktur zeigt aufgrund der amorphen Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schicht nicht die typischen Merkmale des EEL-Spektrums



**Abb. 6.14:** Position der Nb- $M_{3,2}$ - und O- $K$ -Kante extrahiert aus den einzelnen Spektren einer EELS-Linienmessung über einen Pt|Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>|Al Stapel hinweg. Die Stufe im Verlauf der Position der O- $K$ -Kante verdeutlicht den Übergang über die Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>|AlO<sub>x</sub>-Grenzfläche. Diese manifestiert sich auch im Verschwinden des Nb- $M_{3,2}$ -Signales.

des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [167]. Die Position der O- $K$ -Kante ist dagegen nutzbar, da diese innerhalb des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nur unmittelbar an der Platinbodenelektrode konstant, unterhalb sowie in der Aluminiumdeckelektrode hingegen zu höheren Elektronenenergieverlusten verschoben ist. Abbildung 6.14 zeigt dazu im Vergleich die relative Änderung der Position für die Nb- $M_{3,2}$ - und die O- $K$ -Kante. Während die Nb- $M_{3,2}$ -Kante in einem Bereich um maximal 0,34 % der ersten Kantenposition schwankt, nimmt der Energieverlust der O- $K$ -Kante in Richtung der Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>|AlO<sub>x</sub>-Grenzfläche um knapp 0,70 % und nach dieser Grenzfläche noch einmal auf einen Wert von maximal 2,10 % zu.

Die bestimmte Zusammensetzung der Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schicht ist nach Auswertung der EELS-Daten in Abbildung 6.15a dargestellt. Im Unterschied zur Platin-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Platin-Probe entspricht der Verlauf des Niob- und Sauerstoffanteiles nicht der Zusammensetzung von Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Diesen erreicht das Nioboxid nur in unmittelbarer Nähe der Platinbodenelektrode. In Richtung der Grenzfläche zur Aluminiumelektrode nimmt der Sauerstoffanteil bis zu einem Wert kleiner dem Erwartungswert für NbO<sub>2</sub> ab, bevor der Sauerstoffanteil auf 1 anwächst, da in der binären Zusammensetzung aus Niob und Sauerstoff der Anteil des Nb auf Null abnimmt. Ergänzt werden die EELS-Daten durch die EDX-Quantifizierung, welche die beiden Elemente der Elektrode einbezieht (siehe Abbildung 6.15b). Der Verlauf der Niob- und Sauerstoffanteile innerhalb der Nioboxid-



**Abb. 6.15:** Die Zusammensetzung der Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schicht über den Platin-Isolator-Aluminium-Stapel hinweg ermittelt aus den (a) Elektronenenergieverlustspektren der Kanten Nb-*M*<sub>3,2</sub> und O-*K* sowie den (b) energiedispersiven Röntgenspektren. Der Anteil des Sauerstoffes nimmt von der Bodenelektrode bedingt durch die Reduzierung des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> durch das Aluminium kontinuierlich bis zur Aluminium-Deckelektrode ab. Innerhalb der EDX-Quantifizierung können aufgrund des größeren Energiebereiches auch Linien des Platins und Aluminiums herangezogen werden.

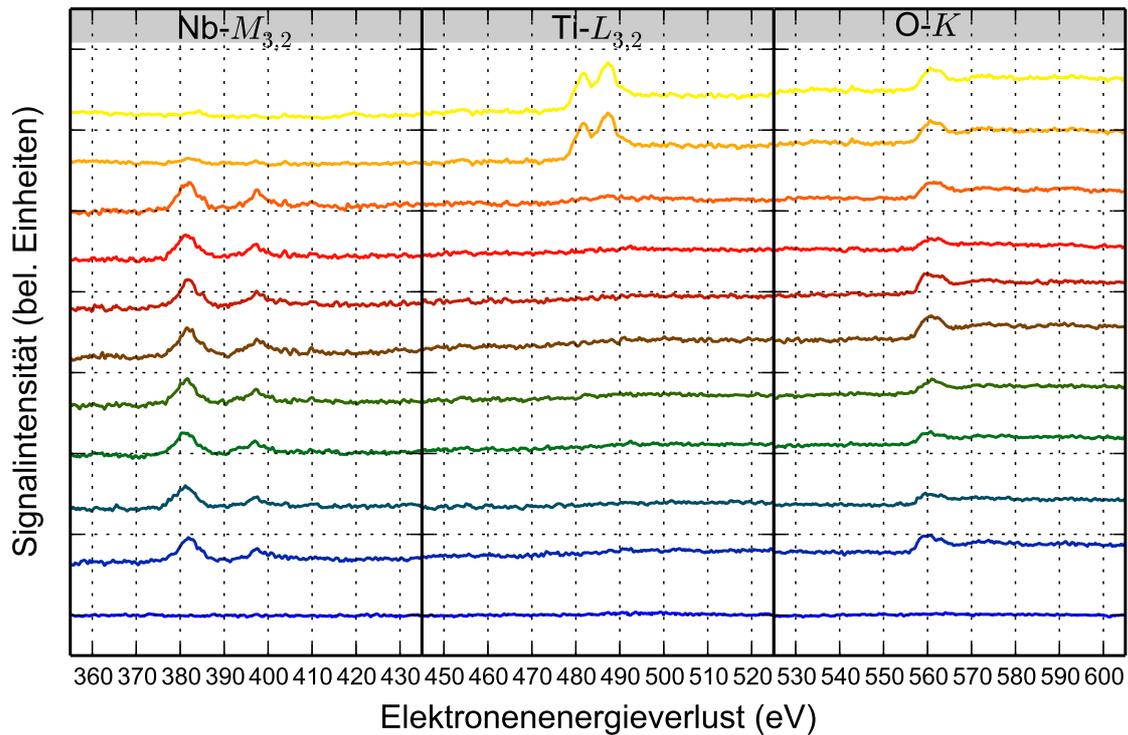
schicht stimmen mit der Quantifizierung basierend auf den EELS-Daten überein. Die Quantifizierung im Bereich der Bodenelektrode ergibt für Niob als auch Sauerstoff keine nennenswerten Atomanteile. Der Anstieg des Sauerstoffanteiles nach der Grenzfläche zur Aluminiumelektrode geht einher mit einem zunehmenden Aluminiumgehalt bevor der quantifizierte Sauerstoff nach circa 5 nm auf ein finales Minimum von knapp 10% zurückgeht. Erkennbar ist demnach eine Reduzierung des  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , welche von einer Oxidation der Aluminiumelektrode begleitet wird.

Betrachtet man die aufsummierten Sauerstoffanteile im  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und im oxidierten Aluminium, so bieten diese ein Maß für die Reduzierung des  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  respektive die Oxidation des Aluminiums. Die Aufsummierung im Bereich zwischen 5,2 nm und 45,1 nm führt für das an Sauerstoff verarmte  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  zu einem Wert von 25,03. Die nominelle Zusammensetzung von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  in diesem Bereich beträgt 29,29. Die Reduzierung des  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  gegenüber dem Nominalwert kann damit als Differenz  $29,29 - 25,03 = 4,26$  bestimmt werden. Für die Ermittlung des Sauerstoffes im oxidierten Bereich der Aluminiumelektrode wird der atomare Anteil des Sauerstoffes von Messposition 45,1 nm bis 53,5 nm aufsummiert und man erhält 4,10. Sowohl das Ausmaß der Reduzierung als auch jenes der Oxidation zeigen einen vergleichbaren Wert. Die Reduzierung des  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und die Oxidation der Aluminiumelektrode können daher direkt miteinander verknüpft werden. Das EDX-Profil der Zusammensetzung an den Grenzflächen zwischen  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und den Elektroden ermöglicht des Weiteren die Bestimmung der Ortsauflösung [147] für die kombinierte EELS/EDX-Linienmessung. Betrachtet man im Speziellen die Elemente Platin, Niob und Sauerstoff an den gemeinsamen Grenzflächen, wurde eine Ortsauflösung von 5,85 nm erreicht.

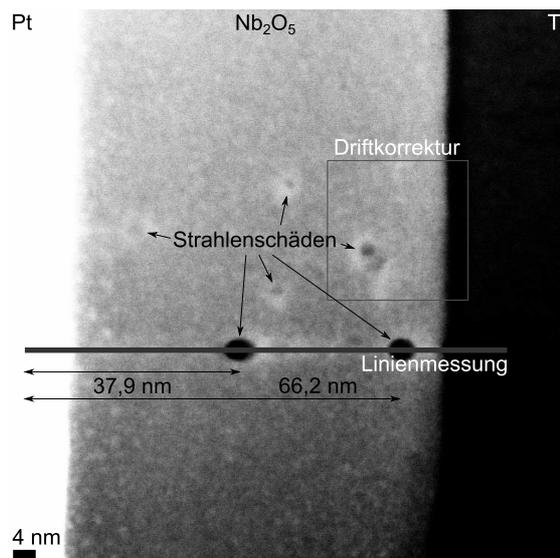
Die nach den Gleichungen 5.44 und 5.45 ermittelten maximalen relativen Fehler betragen 0,95 % (EELS) und 9,94 % (EDX). Dieser Unterschied ist begründet durch das Verhältnis  $I_{\text{EELS}}/I_{\text{EDX}}$  der ermittelten maximalen Intensitäten des Niobs und des Sauerstoffes, welches sich für Niob zu 133,17 und Sauerstoff zu 783,62 ergibt.

### 6.5.3. Platin| $\text{Nb}_2\text{O}_5$ |Titan-Stapel

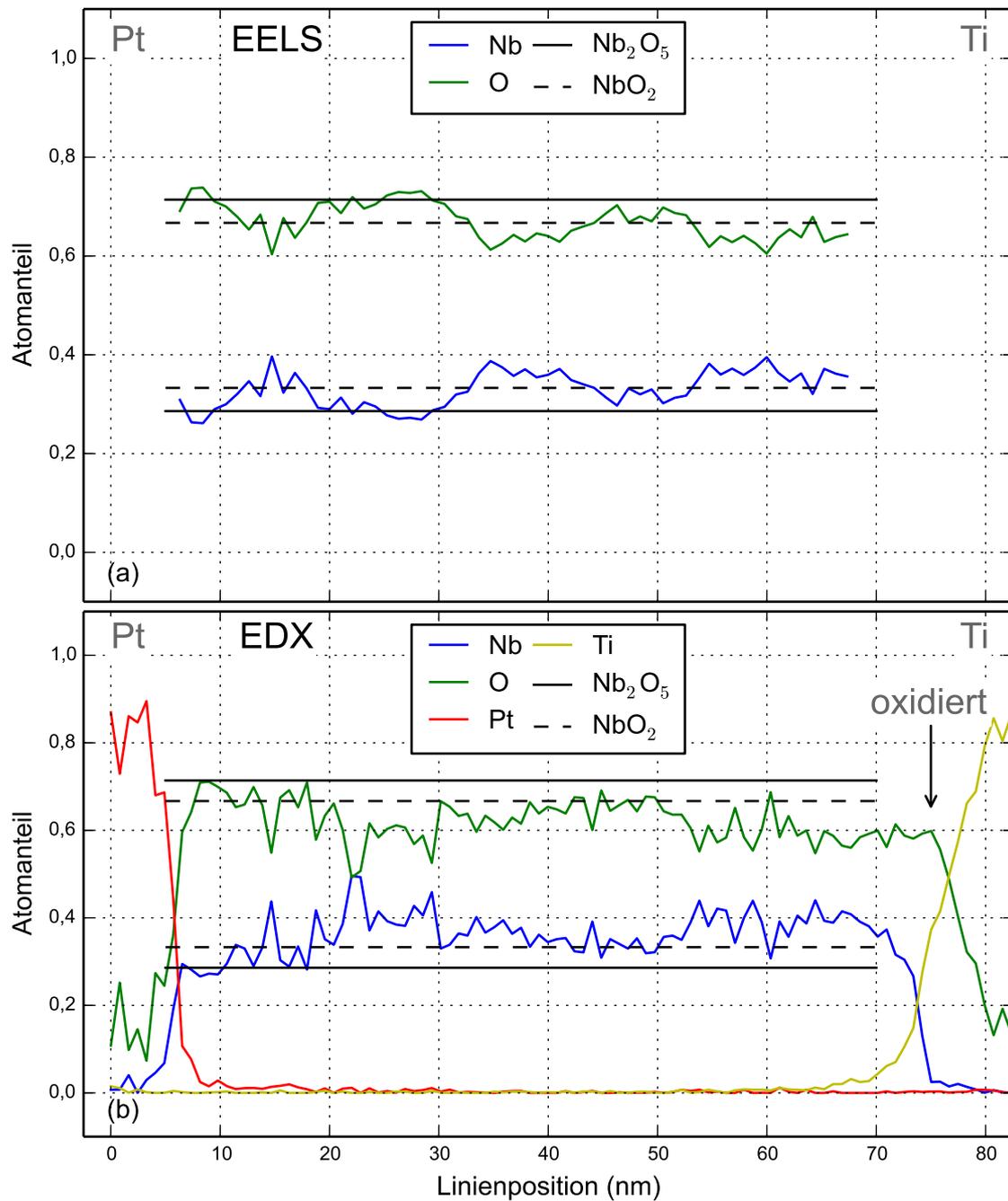
Die spektroskopische Charakterisierung für die Metallstapel mit Titandeelektrode erfolgte anhand eines zu den Abbildungen 6.9c und 6.9d vergleichbar prozessierten MIM-Stapels. Ausgewählte Elektronenenergieverlustsignale der Nb- $M_{3,2}$ -, Ti- $L_{3,2}$ - und O- $K$ -Ionisationskanten zeigt Abbildung 6.16. Die O- $K$ -Kantenposition zeigt für den Wechsel des Kations von Niob zu Titan keine Veränderung. Die beiden oberen Elektronenenergieverlustspektren zeigen hingegen deutlich die Oxidation des Titans an der Grenzfläche zu  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , da sowohl Ti- $L_{3,2}$ - als auch O- $K$ -Kante gemeinsam im EEL-Spektrum auftreten.



**Abb. 6.16:** Signalintensitäten der Nb- $M_{3,2}$ -, Ti- $L_{3,2}$ - und O- $K$ -Kante extrahiert aus einer EELS-Linienmessung über einen Pt|Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>|Ti-Stapel hinweg. Deutlich ist die Oxidation des Titans in den beiden oberen Spektren anhand der Anwesenheit der O- $K$ -Kante zu erkennen. Das unterste Spektrum (blau) entspricht dem EEL-Spektrum innerhalb der Pt-Bodenelektrode.



**Abb. 6.17:** Dunkelfeldabbildung des Platin|Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>|Titan-Stapels aufgenommen nach einer vorhergehenden Linienmessung. Hervorgehoben sind neben der Scan-Linie und dem Bildabschnitt für die Driftkorrektur auch verschiedene Strahlenschäden.



**Abb. 6.18:** Die Zusammensetzung der Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schicht über den Platin-Isolator-Titan-Stapel hinweg ermittelt aus den (a) Elektronenenergieverlustspektren der Kanten Nb-M<sub>3,2</sub> und O-K sowie den (b) energiedispersiven Röntgenspektren. Der Anteil des Sauerstoffes nimmt von der Bodenelektrode bedingt durch die Reduzierung des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> durch das Titan bis zur Titan-Deckelektrode ab. Der oszillierende Verlauf der Atomanteile ist auf Fehler der Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schicht zurückzuführen (siehe Abbildung 6.17). Vergleichbar zu den Abbildungen 6.12 und 6.15 können nicht nur Linien des Titans sondern auch des Platins quantifiziert werden.

Die beiden Profile der Zusammensetzung (siehe Abbildung 6.18) zeigen mit Blick auf Niob und Sauerstoff den gleichen qualitativen Verlauf. An der Platinelektrode entspricht die Zusammensetzung des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dem Erwartungswert von  $c_{\text{Nb}}/c_{\text{O}} = 2/7/5/7$ . Unterhalb der Titandeckelektrode erreichen die Anteile von Nb und O Werte, welche näherungsweise dem NbO entsprechen. Innerhalb der Nioboxidschicht zeigen sowohl die EELS- als auch die EDX-Quantifizierung verschiedene Verläufe. Markante Positionen innerhalb dieser beiden Profile können hierbei mit lokalen Zerstörungen der Probe unter dem Elektronenstrahl korreliert werden (siehe Abbildung 6.17). Auf Basis der EDX-Quantifizierung kann eine Oxidation der Titanelektrode an der Unterseite zum Nioboxid nachgewiesen werden. Zieht man wiederum die Entwicklung der Zusammensetzung des Niobs, Sauerstoffes und des Platins an der Grenzfläche zur Bodenelektrode sowie des Niobs an der Deckelektrode in Betracht, so wurde die Linienmessung mit einer Ortsauflösung von 3,45 nm durchgeführt. Nimmt man an der Deckelektrode zusätzlich Sauerstoff und Titan hinzu, so steigt der Wert für die Ortsauflösung auf 7,27 nm an. Der nach den Gleichungen 5.44 und 5.45 entwickelte Fehler beträgt für die EELS-Quantifizierung maximal 2,10 % und für die EDX-Quantifizierung maximal 20,46 %. Die maximalen detektierten Intensitäten betragen für die Nb- $M_{3,2}$ -Ionisationskante  $2,97 \cdot 10^5$  Zählereignisse, die Nb- $K_{\alpha}$ -Linie  $2,33 \cdot 10^3$  Zählereignisse, die O- $K$ -Ionisationskante  $4,8 \cdot 10^5$  Zählereignisse sowie die O- $K$ -Linie  $6,2 \cdot 10^2$  Zählereignisse. Der Fehler der EDX-Quantifizierung von circa 20,46 % kann damit zum einen auf die schlechte Zählstatistik und zum anderen auf den übermäßig großen Einfluss der Strahlenschäden an der Probe zurückgeführt werden.

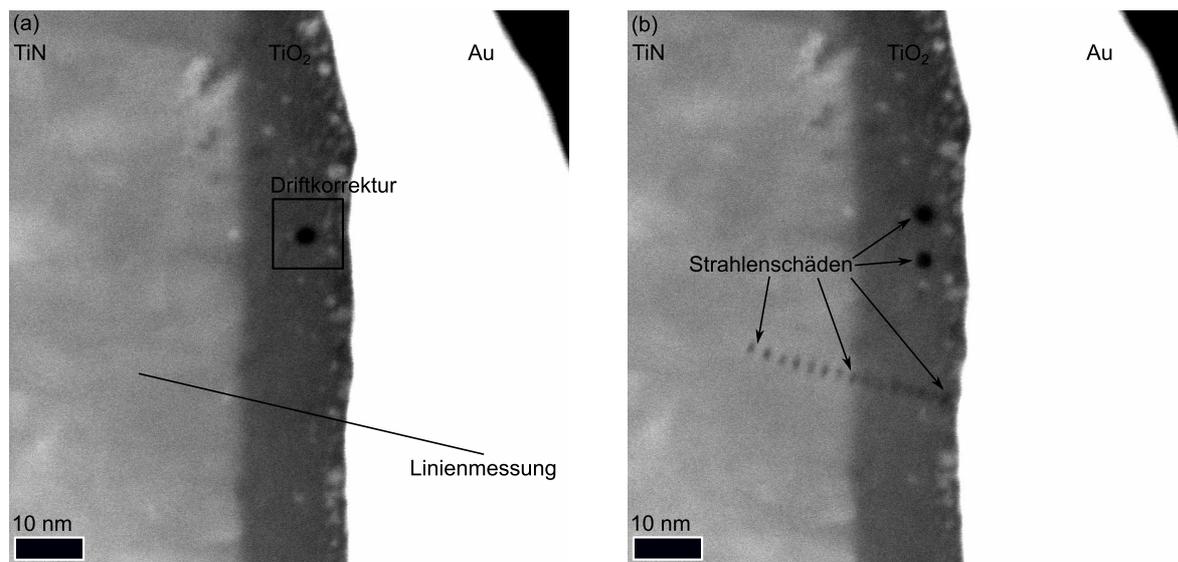
---

## 7 TiN|TiO<sub>2</sub>-Grenzfläche: Phasenstabilisierung und Orientierungsbeziehung

Das folgende Kapitel widmet sich zum einen der spektroskopischen Untersuchung von TiN|TiO<sub>2</sub>|Au-Stapeln für den Einsatz als resistive Schalter und stellt zum anderen den Einfluss des Titanitrides (TiN) auf die Kristallisation des Titandioxides (TiO<sub>2</sub>) in den Mittelpunkt. Während die Präparation des TiN mittels reaktivem Sputterprozess erfolgte, wurde die TiO<sub>2</sub>-Schicht durch Atomlagenabscheidung (*Atomic Layer Deposition*, ALD) realisiert. In beiden Fällen wurde zusätzlich ein Substratheizer verwendet (TiN: 450°C und TiO<sub>2</sub>: 250°C). In Abhängigkeit von der Charakterisierungsmethode wurden zwei Probentypen hergestellt. Zur elektrischen Charakterisierung wurde eine dünne Schicht des TiO<sub>2</sub> zwischen eine TiN- und eine Goldelektrode eingebettet. Für die strukturelle Untersuchung mittels Röntgenbeugung wurde auf die Goldelektrode verzichtet und die Schichtdicken des TiN und TiO<sub>2</sub> zur Optimierung des beugenden Volumens um ein Vielfaches vergrößert. Beide Probentypen werden im Folgenden mit dem Transmissionselektronenmikroskop auf atomarer Ebene an der Grenzfläche TiN|TiO<sub>2</sub> untersucht.

### 7.1 Die Grenzflächen des TiO<sub>2</sub> und das Schalten des elektrischen Widerstandes

Die Grenzfläche eines Oxides zur Elektrode und die Wechselwirkung beider Verbindungen hat einen wichtigen Einfluss auf die Realisierbarkeit des Widerstandschaltens. Hierbei kann zum einen, wie in Abschnitt 6 dargestellt, die Redoxreaktion an der gemeinsamen Grenzfläche zur Bildung von Punktdefekten führen, welche das Schalten des Widerstandes bedingen [172]. Zum anderen besteht die Möglichkeit, dass die Funktionalisierung durch die Bildung einer Mischschicht an einer der beiden Grenzflächen ermöglicht wird [173].

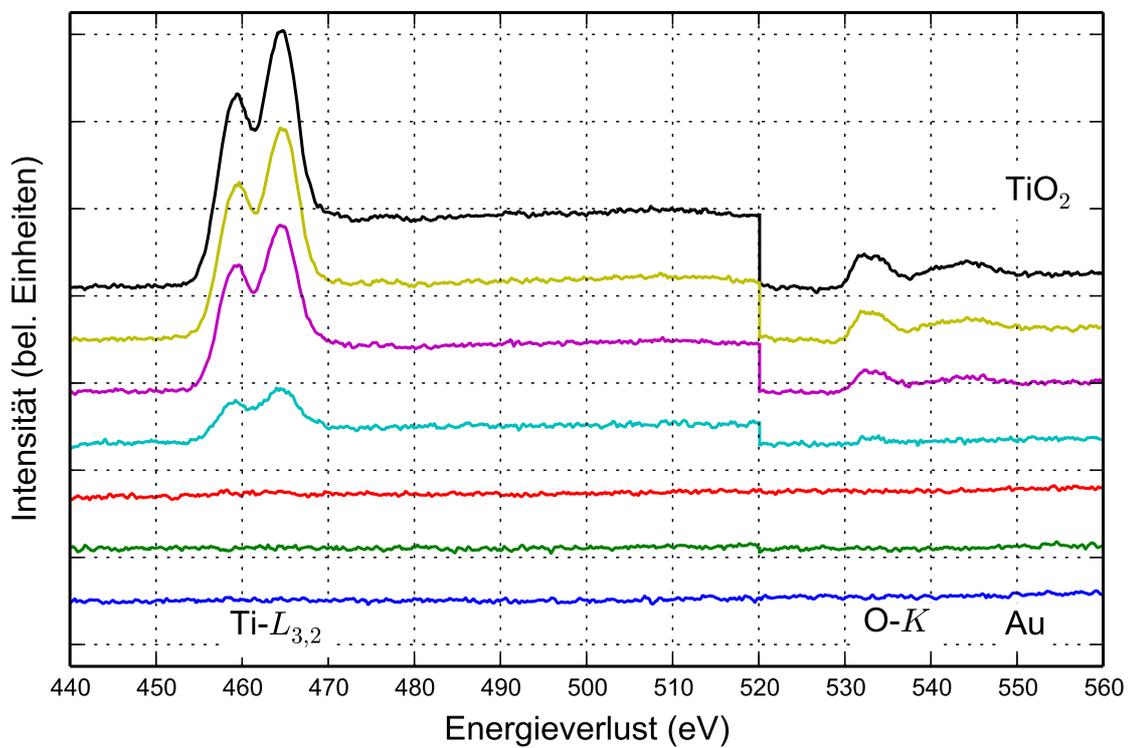


**Abb. 7.1:** Dunkelfeldaufnahmen der MIM-Probe mit den Markierungen der Linienmessung sowie der Driftkorrektur vor (a) und nach (b) der Linienmessung. Deutlich erkennbar sind nach dem Ende des Experimentes die durch den Elektronenstrahl erzeugten Strahlenschäden.

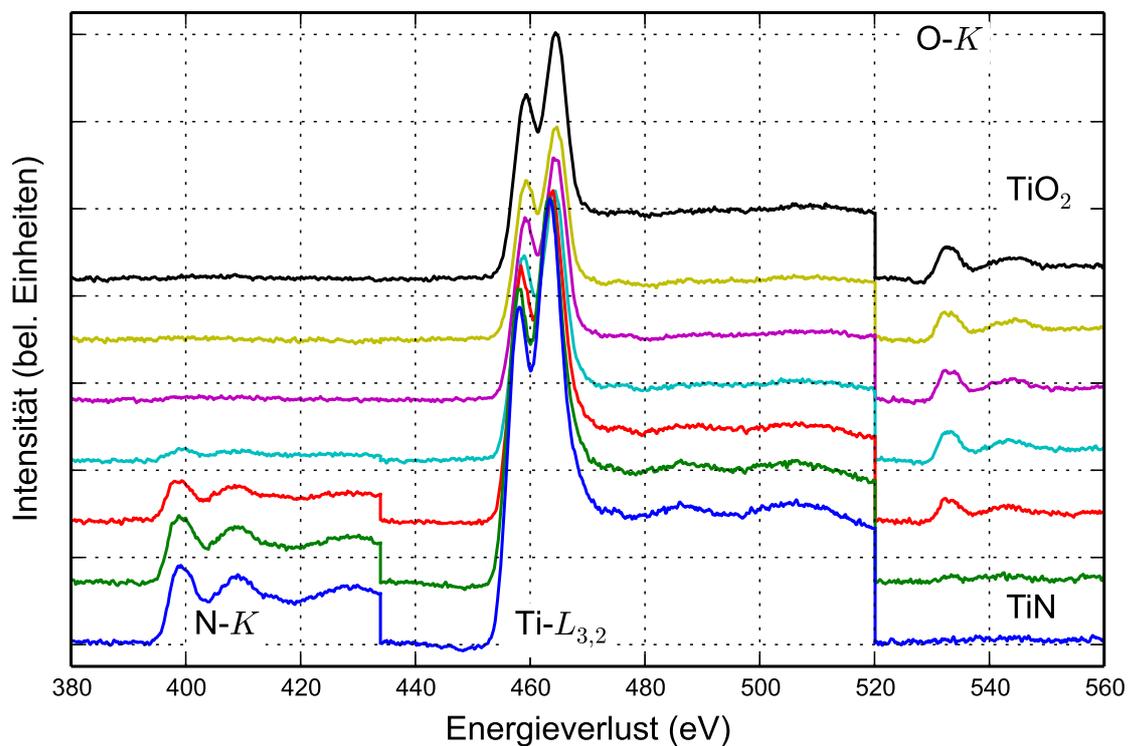
### Wechselwirkung des TiO<sub>2</sub> mit TiN und Au

Die Darstellung der Grenzflächen TiN|TiO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub>|Au erfolgt in Abbildung 7.10a. Beide lassen ein hohes Maß an Rauigkeit erkennen. Mit einer spektroskopischen Linienmessung über beide Grenzflächen hinweg soll die Antwort des TiO<sub>2</sub> auf die beiden Elektrodenmaterialien TiN und Au dargestellt werden. In Darstellung 7.1 ist zum einen die Positionierung der Linienmessung bezüglich der Grenzflächen sowie der Fläche zur Abbildung der Driftkorrektur gezeigt (a). Zum anderen ist die Probe nach Durchführung der Linienmessung gezeigt (b). Deutlich erkennbar sind die Löcher, die der Elektronenstrahl entlang der Linienmessung und im Zuge der Driftkorrektur hinterlassen hat. Die Gesamtheit aller EEL-Spektren zeigt die sowohl über der korrigierten Achse des Elektronenenergieverlustes als auch der Position des Elektronenstrahles aufgetragene zweidimensionale Darstellung (Anhang, siehe Abbildung 7.1).

Die Elektronenenergieverlustsignalverläufe an der TiO<sub>2</sub>|Au-Grenzfläche zeigt Abbildung 7.2. Bei der Annäherung an die Grenze zwischen TiO<sub>2</sub> und Au nimmt die Intensität sowohl in der Ti-*L*<sub>3,2</sub>- als auch in der O-*K*-Kante auf Null ab. Die Aufnahme der EEL-Spektren innerhalb der Deckelektrode aus Gold zeigt keinerlei Elektronenenergieverluste aufgrund von Titan- oder Sauerstoffatomen. Der Übergang von der TiN Bodenelektrode zur TiO<sub>2</sub>-Schicht ist in Abbildung 7.3 dargestellt. Im betrachteten Energieverlustbereich erkennt man für die beiden rot und cyan eingefärbten EELS-Signalverläufe jeweils die N-*K*- und die O-*K*-Ionisationskanten zusätzlich zu jener der Ti-*L*<sub>3,2</sub>-Kante. Aufgrund der korrigierten Schrittweite der EELS-Linienmessung ist von einer Titanoxinitridmischschicht von mindestens 1,99 nm auszugehen. Nach dem Abzug

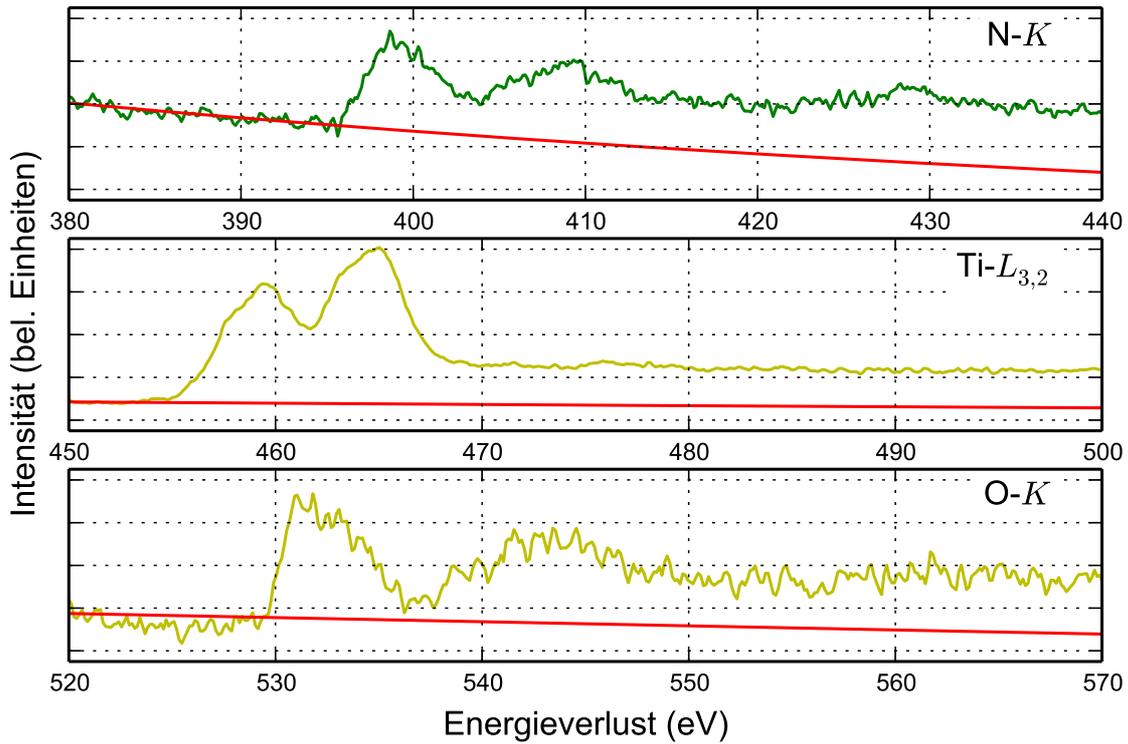


**Abb. 7.2:** Die Intensitätsverteilung an der Grenzfläche innerhalb der Ti- $L_{3,2}$ - und O- $K$ -Kante ist unmittelbar an und um die Grenzfläche des TiO<sub>2</sub> zum Gold nach Abzug des Untergrundes aufgetragen. Die Schrittweite zwischen den einzelnen Spektren entspricht 1,99 nm. Der Intensitätssprung bei 520 eV entspricht dem Abzug des Untergrundes der O- $K$ -Kante, da diese auf den Ausläufern der Ti- $L_{3,2}$ -Kante aufsitzt.

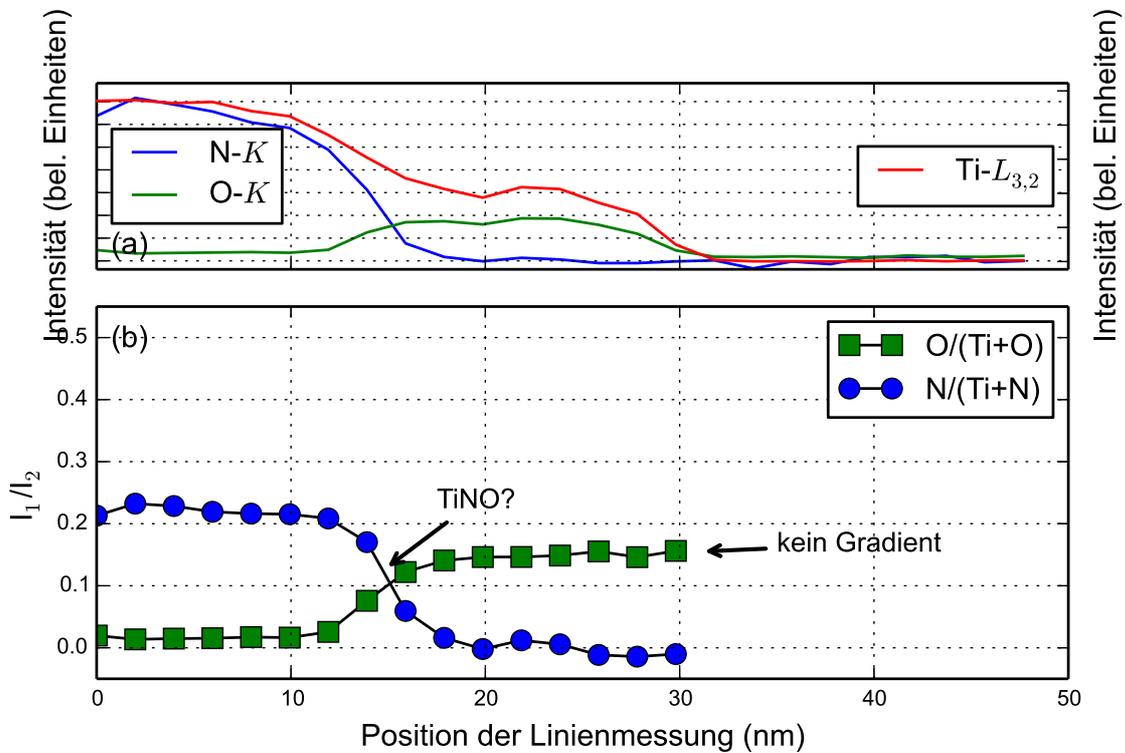


**Abb. 7.3:** Die Intensitätsverteilung an der Grenzfläche innerhalb der N-K-, Ti-L<sub>3,2</sub>- und O-K-Kante ist unmittelbar an und um die Grenzfläche des TiN zum TiO<sub>2</sub> aufgetragen. Die Schrittweite zwischen den einzelnen Spektren entspricht 1,99 nm. Ganze zwei EEL Spektren zeigen N-K- und O-K-Intensität. Eine eventuelle Mischschicht ist damit knapp 1,99 nm breit. Im Vergleich zur Abbildung 7.2 führt der Abzug des Untergrundes für Ionisationskanten, welche auf der Kantenstruktur der vorherigen Kante aufsitzen, zu einem Sprung im Signalverlauf des Elektronenenergieverlustes.

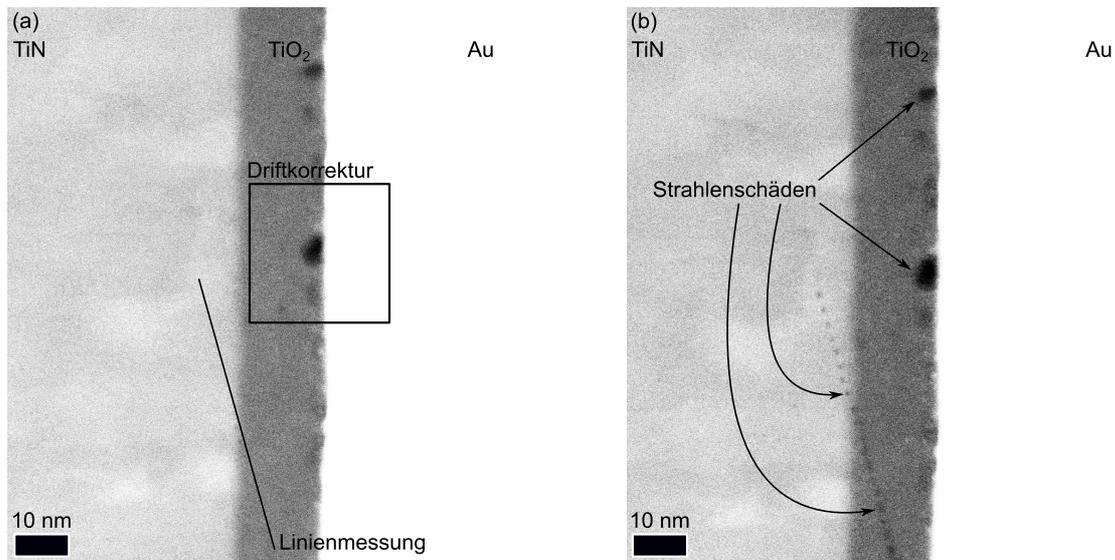
des Untergrundes (siehe Abbildung 7.4) wurden die Signalintensitäten für die N-*K*-, Ti-*L*<sub>3,2</sub>- und O-*K*-Ionisationskanten über einen Energieverlustbereich von 40 eV aufsummiert und als Intensitätsprofil für N-*K*, Ti-*L*<sub>3,2</sub> und O-*K* dargestellt (siehe Abbildung 7.5a). Das Verhältnis der beiden Intensitätsachsen für die *K*- und die *L*-Kanten entspricht dem Zusammenhang  $I_K * 3 = I_L$ . Die Entwicklung der Intensitätsverhältnisse innerhalb des TiN (N/(Ti+N)) und des TiO<sub>2</sub> (O/(Ti+O)) verdeutlicht Abbildung 7.5b. Dargestellt ist das Verhältnis der N-*K*- respektive O-*K*-Kantenintensität zur Ti-*L*-Kantenintensität. Sowohl  $I_{N-K}/I_{Ti-L_{3,2}}$  als auch  $I_{O-K}/I_{Ti-L_{3,2}}$  sind innerhalb ihrer beiden Schichten konstant. An der TiN|TiO<sub>2</sub>-Grenzfläche kann die Bildung einer TiNO-Mischschicht nicht eindeutig ausgeschlossen werden. Aus dem Profil der EELS Intensitäten und deren spezifischen Verhältnisse ist für die TiO<sub>2</sub>-Schicht keine Reduzierung ablesbar, welche mit dem Induzieren von Punktdefekten, im Speziellen von Sauerstoffvakanz, einhergeht. Zur Überprüfung der Ausdehnung der Mischschicht (siehe Abbildung 7.3) wurde eine weitere EELS-Linienmessung durchgeführt, wobei der Winkel zur Grenzfläche statt 76,73° nun 15,53° entspricht. Die Länge der Linienmessung (48,4 nm) beträgt damit als Projektion auf die Grenzflächennormale 7,27 nm und die Schrittweite ist nicht mehr 1,99 nm, sondern nur noch 0,38 nm. In Darstellung 7.6 sind nicht nur die Anordnung der Linienmessung und der Driftkorrektur im Bezug zum MIM-Stapel (a), sondern auch die untersuchte Probenposition nach der Linienmessung (b), abgebildet. Auch für diese Messung mit verkleinertem Beleuchtungsfleck und damit weniger Primärelektronen wurden nach Ende der Linienmessung Beschädigungen der Probe durch den Elektronenstrahl festgestellt (siehe Abbildung 7.1b). Die Gesamtheit der Elektronenenergieverlustspektren der Linienmessung ist vor Abzug des Untergrundes in Abbildung 10.2 zusammengestellt. Der Vergleich beider Schichten zeigt einen enormen Unterschied der Ti-*L*<sub>3,2</sub>-Kantenintensität. Auch eine geringfügige Verschiebung der Ti-*L*<sub>3,2</sub>-Kantenposition kann beim Wechsel von TiN zu TiO<sub>2</sub> festgestellt werden. Die Darstellung des Elektronenenergieverlustsignals der Stickstoff-, Titan- und Sauerstoff-Kante an der TiN|TiO<sub>2</sub>-Grenzfläche in Abbildung 7.7 zeigt nur zwei Spektren mit N-*K*- und O-*K*-Ionisationskanten (grün, rot). Die Breite der Mischschichtdicke ist somit im Bereich von 0,38 nm anzusetzen, wobei die Rauigkeit an dieser Grenzfläche in dieser Größenordnung liegt. Eine Titanoxinitrid-Mischschicht kann deswegen für den TiN|TiO<sub>2</sub>|Au-Stapel nicht detektiert werden.



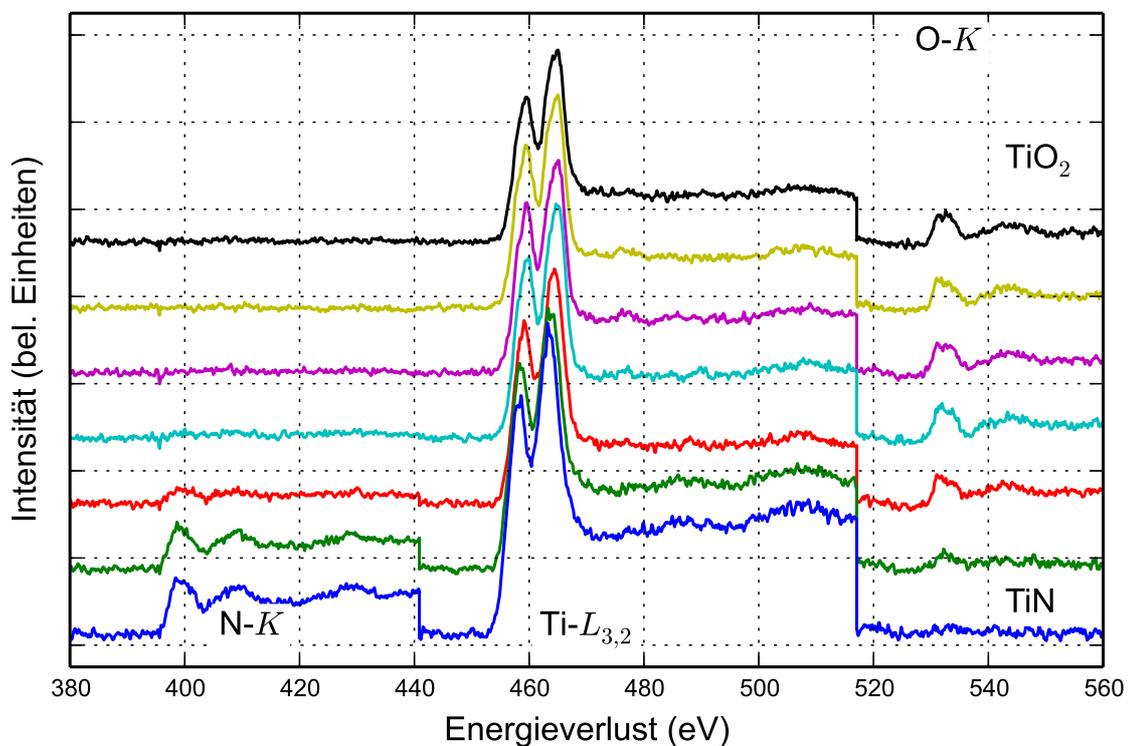
**Abb. 7.4:** Exemplarische Darstellung des Untergrundabzuges für ausgewählte EEL-Spektren der in Abbildung 10.1a gezeigten Linienmessung. Die Farbkodierung entspricht jener in der Darstellung der EELS N-K-, Ti-L<sub>3,2</sub>- und O-K-Signale (siehe Abbildung 7.3).



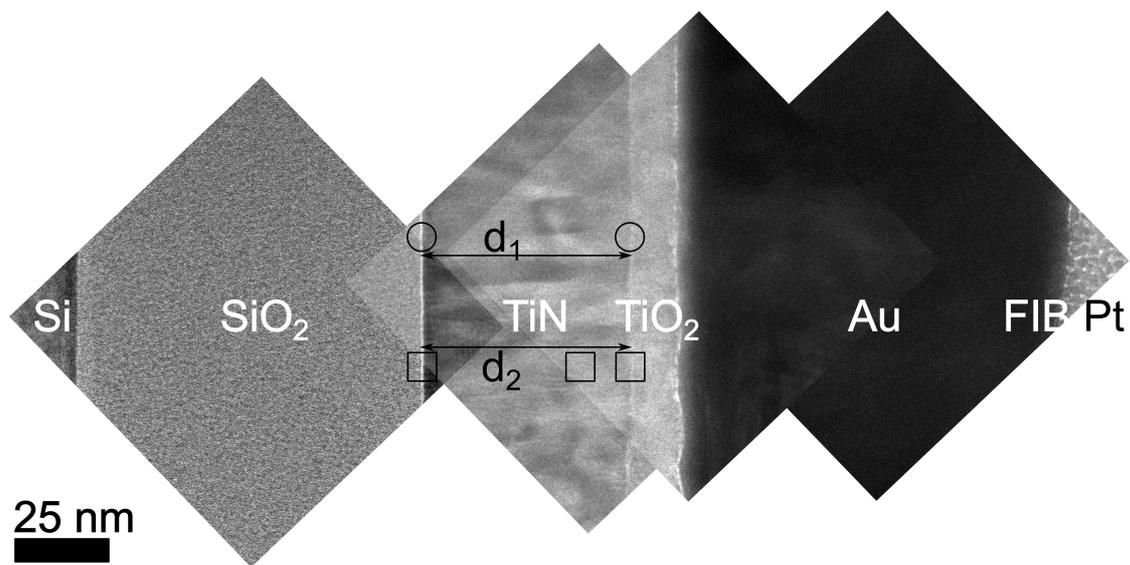
**Abb. 7.5:** (a) Die Intensitätsprofile für die N-K- und Ti-L<sub>3,2</sub>- innerhalb der TiN und die Ti-L<sub>3,2</sub>- sowie O-K-Kanten in der TiO<sub>2</sub>-Schicht. (b) Das Verhältnis des Titan-L-Signales zur N-K- und O-K-Intensität ist jeweils innerhalb der Ausdehnung der Titanitrid- und Titandioxid-Schicht dargestellt. Die beiden Intensitätsachsen unterscheiden sich durch einen Faktor 3 ( $I_L > I_K$ ).



**Abb. 7.6:** Dunkelfeldaufnahmen der TiN|TiO<sub>2</sub>|Au-Probe mit den Markierungen der Linienmessung sowie der Driftkorrektur vor (a) und nach (b) der Linienmessung. Deutlich sind nach dem Ende des Experimentes die durch den Elektronenstrahl erzeugten Strahlenschäden erkennbar.



**Abb. 7.7:** Für einen Abstand der Messspots von 0,38 nm ergibt sich für den Signalverlauf der N-K-, Ti-L<sub>3,2</sub>- und O-K-Kanten nach dem Untergrundabzug (links) der rechts dargestellte Verlauf. Für nur zwei EELS-Messungen finden sich sowohl N-K- und O-K-Kante im Energieverlustbereich der Messung. Die Mischschicht kann daher mit 0,383 nm abgeschätzt werden. Der Untergrundabzug führt auch in diesem Bild zu Sprüngen im Verlauf der Signalintensität.



**Abb. 7.8:** Übersicht über den Aufbau des Stapels durch das Zusammensetzen mehrerer TEM-Abbildungen (200k Vergrößerung). Die Dicken der verschiedenen Schichten betragen  $(91,02 \pm 0,31)$  nm (SiO<sub>2</sub>),  $(53,61 \pm 0,11)$  nm (TiN),  $(13,061 \pm 0,36)$  nm (TiO<sub>2</sub>) und  $(102,90 \pm 0,05)$  nm (Au). Die Markierungen zeigen die unterschiedlichen Positionen der verschiedenen Messungen für die MIM-Probe (Kreise) und die Röntgenprobe (Quadrate). Dabei ist das Verhältnis der TiN-Schichtdicken näherungsweise  $d_1/d_2 = 1/5$ .

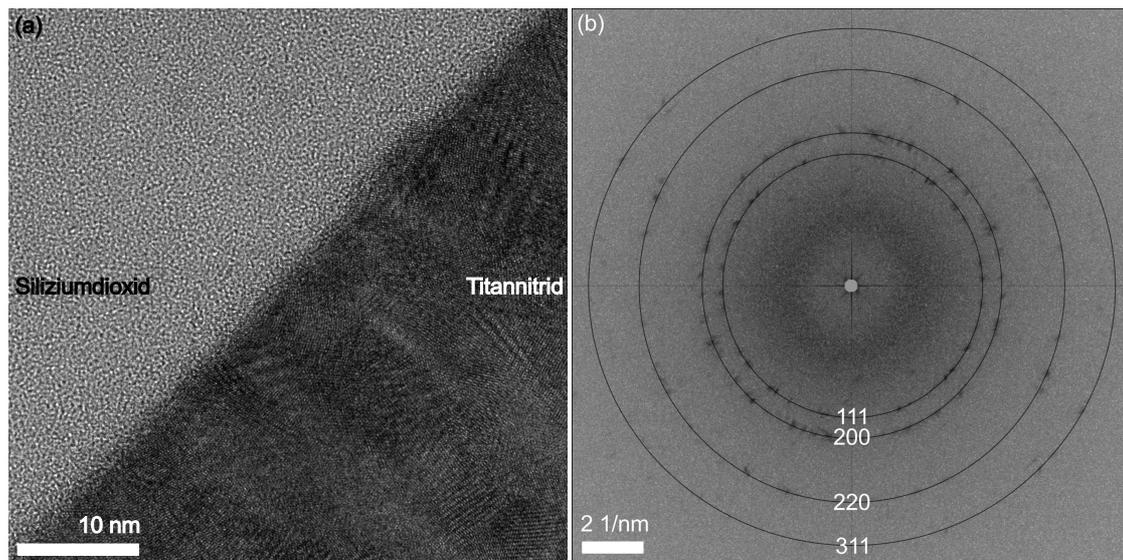
## 7.2 Mikrostrukturentwicklung im Wechselspiel von TiN und TiO<sub>2</sub> an der gemeinsamen Grenzfläche

### 7.2.1. TiN|TiO<sub>2</sub>|Au-Stapel

Der Aufbau einer Probe für die elektrische Charakterisierung ist in Abbildung 7.8 dargestellt. Dazu wurden vier TEM-Aufnahmen mit 200k Vergrößerung zusammengesetzt, um die komplette Schichtfolge beginnend beim Siliziumsubstrat abbilden zu können. Markant sind die geringen Schichtdicken der TiN- und der TiO<sub>2</sub>-Schicht mit  $(53,61 \pm 0,11)$  nm respektive  $(13,06 \pm 0,36)$  nm. Weiterhin erkennt man innerhalb der TiN-Schicht Kontrastunterschiede hinsichtlich verschieden orientierter Kristallite, welche sich in Form von Säulen in Richtung des Schichtwachstumes ausbilden. Dieses führt im Vergleich der Grenzflächen zu einer erhöhten Rauigkeit an der Grenzfläche des TiN|TiO<sub>2</sub>. Die abschließende Goldelektrode soll nicht näher betrachtet werden, da diese mit ihrem edlen Charakter keinerlei Wechselwirkung mit dem TiO<sub>2</sub> eingeht.

### 7.2.2. TiN und die SiO<sub>2</sub>|TiN-Grenzfläche

Die TiN-Schicht wurde, wie in Abbildung 7.8 dargestellt, in zwei Schichtdickenvarianten  $d_1$  und  $d_2$  realisiert. Dabei verhalten sich die Schichtdicken  $d_1:d_2$  wie 1:5. Im

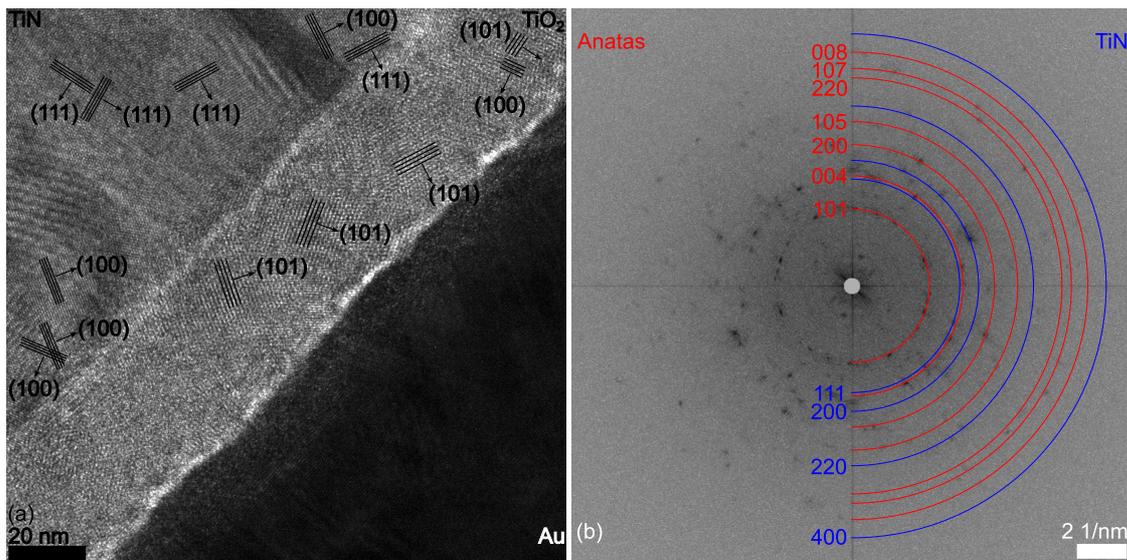


**Abb. 7.9:** Kristallines Aufwachsen des TiN mit zufällig verteilten Orientierungen auf der amorphen  $\text{SiO}_2$ -Schicht des Siliziumsubstrates. (a) Hochaufgelöste Abbildung der Grenzfläche von  $\text{SiO}_2$  und TiN. (b) Fourier-Transformation der kompletten Abbildung. Sichtbar sind die reziproken Netzebenenabstände (111), (200), (220) und (311) des TiN. Für die Winkel der Netzebenen ist keine Vorzugsrichtung erkennbar. Der helle Kreis im Zentrum der Transformation entspricht einem nachträglich hinzugefügten Strahlstop, um die Dynamik des Bildes für die Darstellung zu verbessern.

Folgenden soll die Mikrostrukturentwicklung in Abhängigkeit von der Entfernung von der Grenzfläche  $\text{SiO}_2|\text{TiN}$  beschrieben werden.

Den Ausgangszustand an der Grenze zwischen den beiden Schichten  $\text{TiO}_2$  und TiN zeigt Abbildung 7.9a in 400k Vergrößerung. Das Bild wurde für die Probe zur elektrischen Charakterisierung aufgenommen, welche nur eine Schichtdicke des TiN von knapp 50 nm ( $d_1$ ) aufweist. Während die Siliziumdioxidschicht keine Beugungscontrast zeigt, erkennt man innerhalb des TiN hinsichtlich verschiedener Netzebenen umfangreiche Contrastmodulationen. Die Fourier-Transformation des kompletten Bildes zeigt ausschließlich (111)-, (200)-, (220)- und (311)-Netzebenenabstände des TiN (Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$ ) [174]. Betrachtet man die Verteilung der Richtungen der zugehörigen Netzebenennormalen, zeigt sich keine gerichtete Kristallisation des TiN auf amorphem  $\text{SiO}_2$ . Auf die Darstellung der Situation für die Röntgenprobe wurde verzichtet, da diese ein äquivalentes Bild skizziert.

Die Mikrostruktur der TiN-Schicht an der  $\text{TiN}|\text{TiO}_2$ -Grenzfläche der MIM-Probe stellt die Entwicklung verbunden mit einem Schichtwachstum von ca. 55 nm dar (siehe Abbildung 7.10a). Auf der Grundlage von lokalen Fourier-Transformationen sind verschiedene (100)- und (111)-Netzebenen in der HRTEM-Abbildung hervorgehoben, um deren Orientierung zur Grenzfläche darzustellen. Es zeigt sich, dass nach beinahe 55 nm TiN-Schichtwachstum noch keine bevorzugte Wachstumsrichtung zu erkennen ist, da sich weder die (100)- noch die (111)-Netzebenen [175] parallel zur Grenzfläche ausrichten. Bestätigt wird dieses Bild durch die Fourier-Transformation der Abbildung 7.10a. Ein



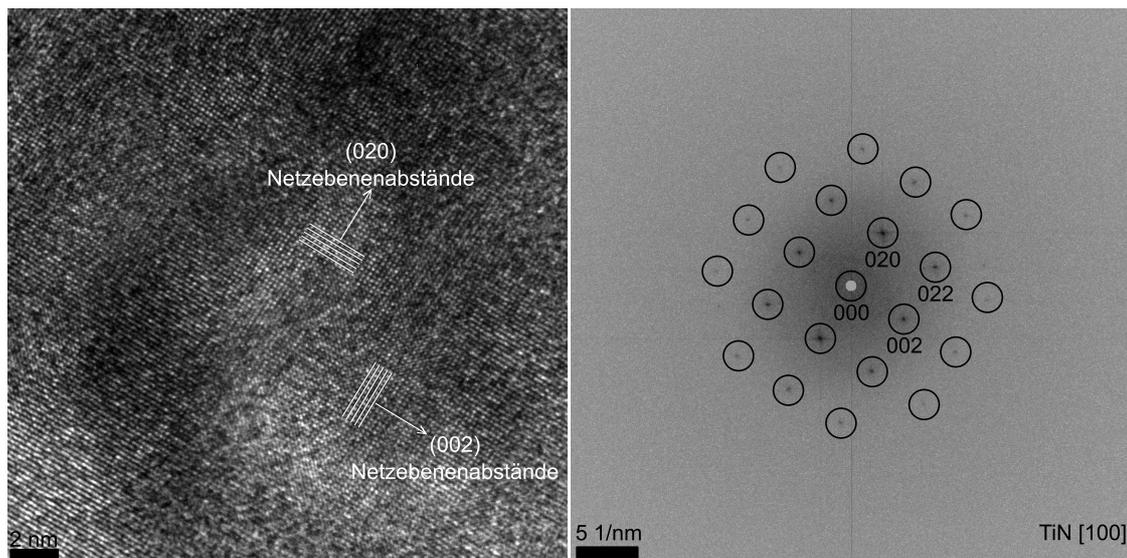
**Abb. 7.10:** (a) Der TiN|TiO<sub>2</sub>|Au-Stapel aufgenommen in 400k Vergrößerung. Sowohl für TiN als auch für Anatas wurden deutlich sichtbare Netzebenen hervorgehoben. (b) Die Fourier-Transformation der HRTEM-Abbildung. Die reziproken Netzebenenabstände des Titanitrides und des Anatas sind in blau respektive rot hervorgehoben. Der helle Kreis entspricht einem nachträglich hinzugefügten Strahlstop, um die Bilddynamik zu verbessern.

Großteil der intensitätsstarken Reflexe in Darstellung 7.10b entfällt auf Kristallite des TiN und des TiO<sub>2</sub> in der Modifikation des Anatas (Raumgruppe *I41/amd*) [42].

Das Verfünffachen der TiN-Schichtdicke erhöht den Grad der Ordnung in der Mikrostruktur (siehe Abbildung 7.11a). Die hoch aufgelöste Darstellung (800k Vergrößerung) zeigt ausschließlich (010)- und (001)-Netzebenen. Die zugehörige Fourier-Transformation (siehe Abbildung 7.11b) kann mit diesen beiden Netzebenen und deren Orientierung zu einander mit einer [100]-Zonenachse indiziert werden. In dieser Nomenklatur sind die (001)-Netzebenen des TiN parallel zur TiN|TiO<sub>2</sub>-Grenzfläche angeordnet.

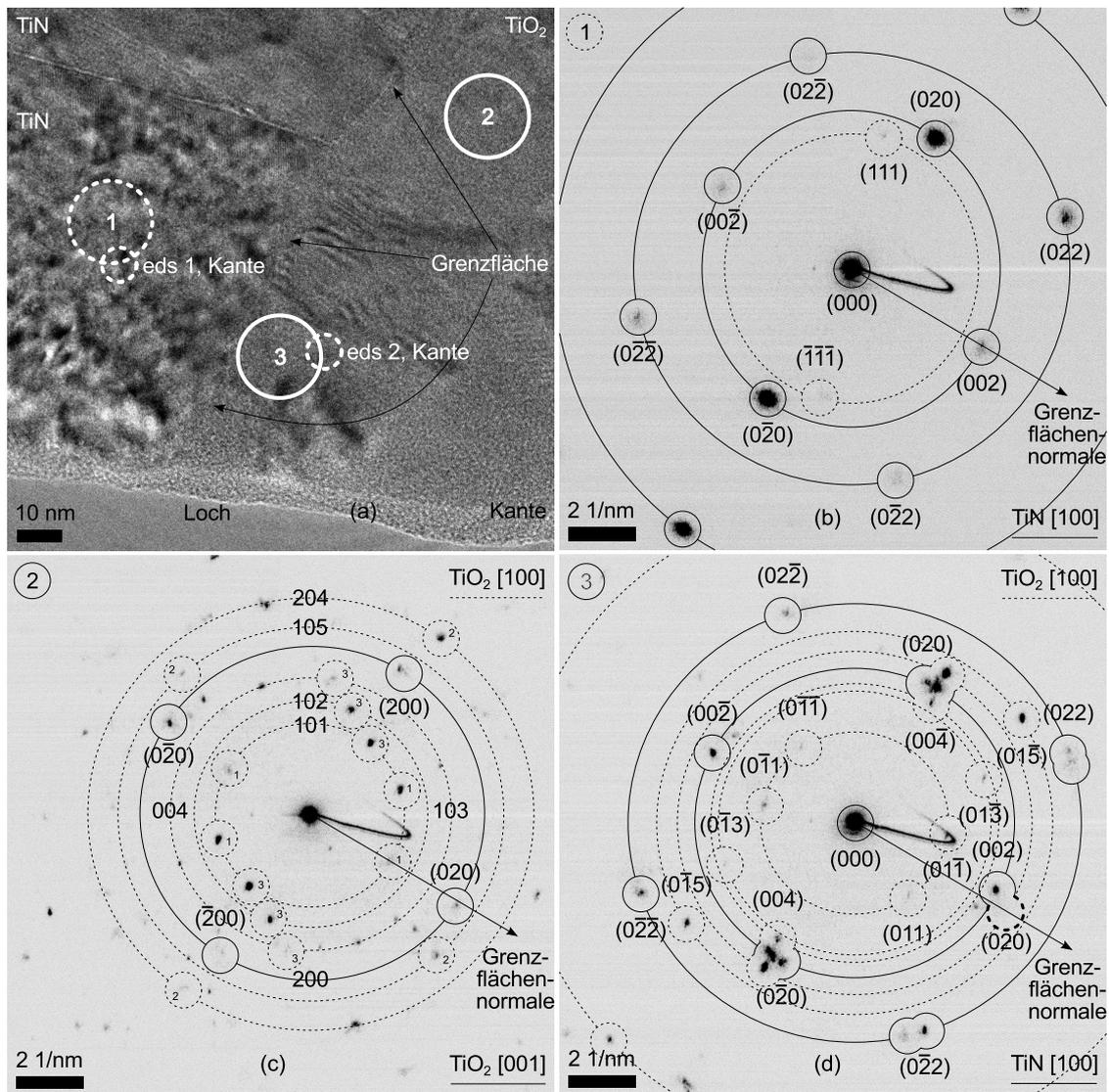
### 7.2.3. TiO<sub>2</sub> und die TiN|TiO<sub>2</sub> Grenzfläche

Die Mikrostruktur des TiO<sub>2</sub> an der Grenzfläche zu TiN wird erheblich durch die Eigenschaften des darunter liegenden TiN bestimmt. Ist im Titanitrid keine Vorzugsorientierung zu erkennen, kann auch die Titandioxidschicht keine derartige ausbilden. Deutlich wird der Zusammenhang in Abbildung 7.10a. Da die (100)- und (111)-Netzebenen des TiN wahllos orientiert auftreten, weisen auch die sichtbaren (100)- und (101)-Ebenen des TiO<sub>2</sub> keine bevorzugte Anordnung auf. Betrachtet man die Gesamtheit der Spots in der Fourier-Transformation (siehe Abbildung 7.10b), so erkennt man ausschließlich die reziproken Netzebenenabstände des TiN [174] und des TiO<sub>2</sub> in der Anatasmodifikation [42]. Konnten die TiN Kristallite dagegen in einer gemeinsamen Orientierung wachsen (siehe Abbildungen 7.11a und 7.11b), trifft dies über die gemeinsame Grenz-

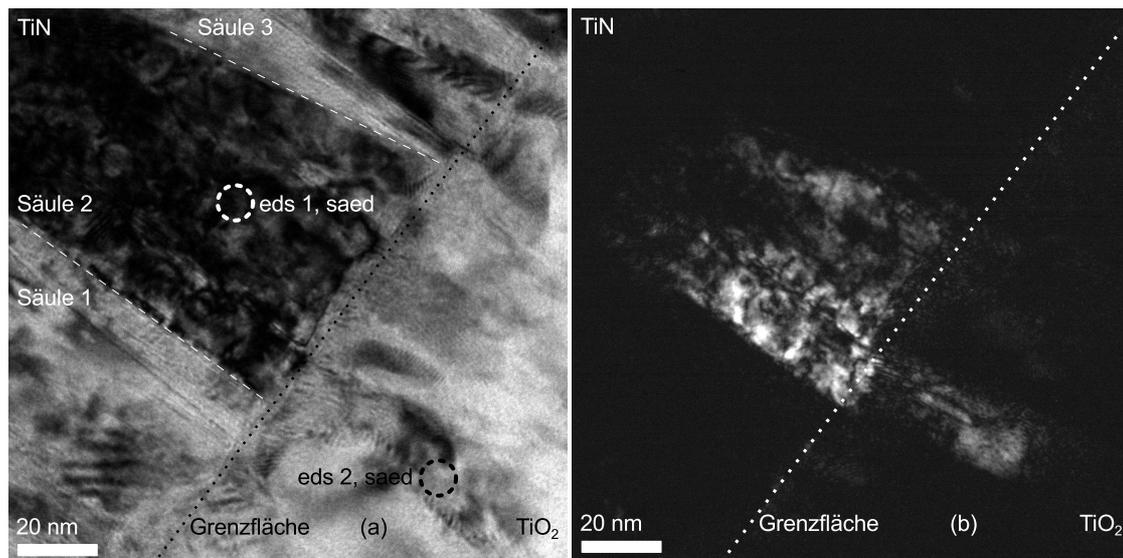


**Abb. 7.11:** (a) HRTEM Aufnahme des TiN nahe der TiN|TiO<sub>2</sub>-Grenzfläche für die TiN-Schichtdicke  $d_2$ . (b) Die Fourier-Transformation zeigt nur Reflexe eines einzelnen TiN Kristalls mit [100]-Zonenachse. Der weiße Kreis dient der Entfernung der maximalen Intensitätswerte im Zentrum des Musters um die Bilddynamik zu verbessern. Das Bild wurde an der Stelle des mittleren Quadrates in Abbildung 7.8 eingezogen.

fläche auch für die Kristallite des TiO<sub>2</sub> zu. Diese ist in unmittelbarer Nähe zur Kante der TEM Lamelle in Abbildung 7.12a zu sehen. Direkt an der Kante existiert eine dünne Schicht amorpher Charakter, welche eindeutig auf die Probenpräparation mit der FIB zurückzuführen ist. Die TiN|TiO<sub>2</sub>-Grenzfläche verläuft diagonal von links unten nach rechts oben durch das Bild. Die Charakterisierung der Struktur erfolgte durch Elektronenbeugung mit einer Spotgröße im Nanometerbereich (*Nano Beam Diffraction*, NBD) auf beiden Seiten (Position 1 und 2) als auch auf der Grenzfläche (Stelle 3). Das Beugungsmuster, welches am Ort 1 aufgenommen wurde, zeigt ausschließlich Reflexe des TiN (siehe Abbildung 7.12b). Mit der Ausnahme zweier 111-Reflexe können alle Spots mit einer Strahlorientierung von [100] indiziert werden. Die (010)-Ebenen des beugenden Kristallites sind damit senkrecht, die (001)-Netzebenen hingegen parallel zur Grenzfläche, welche im Beugungsbild durch die Richtung ihrer Normalen charakterisiert wird. Durch die Elektronenbeugung mit dem Spot auf der Grenzfläche erhält man ein Muster mit sowohl TiN als auch Anatasreflexen [42] (siehe Abbildung 7.12d). Betrachtet man die Spots des TiN (durchgezogene Konturen) können diese vergleichbar zur Darstellung 7.12b mit einer [100]-Strahlrichtung indiziert werden und sind bezüglich ihrer 020-Reflexe um etwa 5,7° gegeneinander verkippt. In der Richtung senkrecht zur Grenzfläche sind die Reflexe 004 und 200 von TiO<sub>2</sub> sowie der Reflex 020 von TiN angeordnet. Das lässt die Schlussfolgerung zu, dass die (100)-Ebene von TiN sowie die (001)- und (010)-Ebenen von TiO<sub>2</sub> zum einen parallel zueinander und zum anderen senkrecht zur Grenzfläche orientiert vorliegen. Auf Grundlage der 01l Spots sowie des



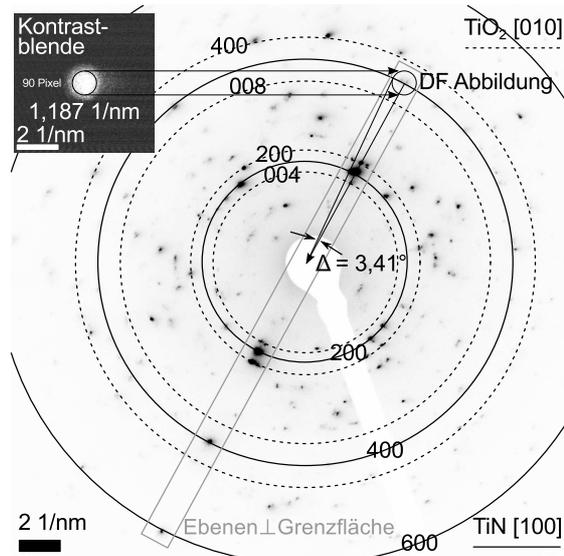
**Abb. 7.12:** (a) TEM Übersichtsbild der TiN|Anatas-Grenzfläche in der Nähe der Lamellenkante. Die Markierungen spiegeln die Positionen wider, an denen zum einen Nanobeam-Beugung (TiN – gestrichelt, TiO<sub>2</sub> – durchgezogene Linie) durchgeführt und zum anderen die energiedispersiven Röntgenspektren (eds1, eds2) aufgenommen wurden. (b) NBD-Muster zeigen elektrodenseitig nahe der Grenzfläche nur TiN Reflexe (Position 1). (c) NBD-Muster, die im Dielektrikum gemessen sind, offenbaren ausschließlich Anatas Reflexe (Position 2). (d) NBD-Muster direkt auf der Grenzfläche weisen sowohl Netzebenen von TiN als auch von TiO<sub>2</sub> auf (Position 3). Alle NBD-Muster wurden mit einer Kameralänge von 50cm bestimmt.



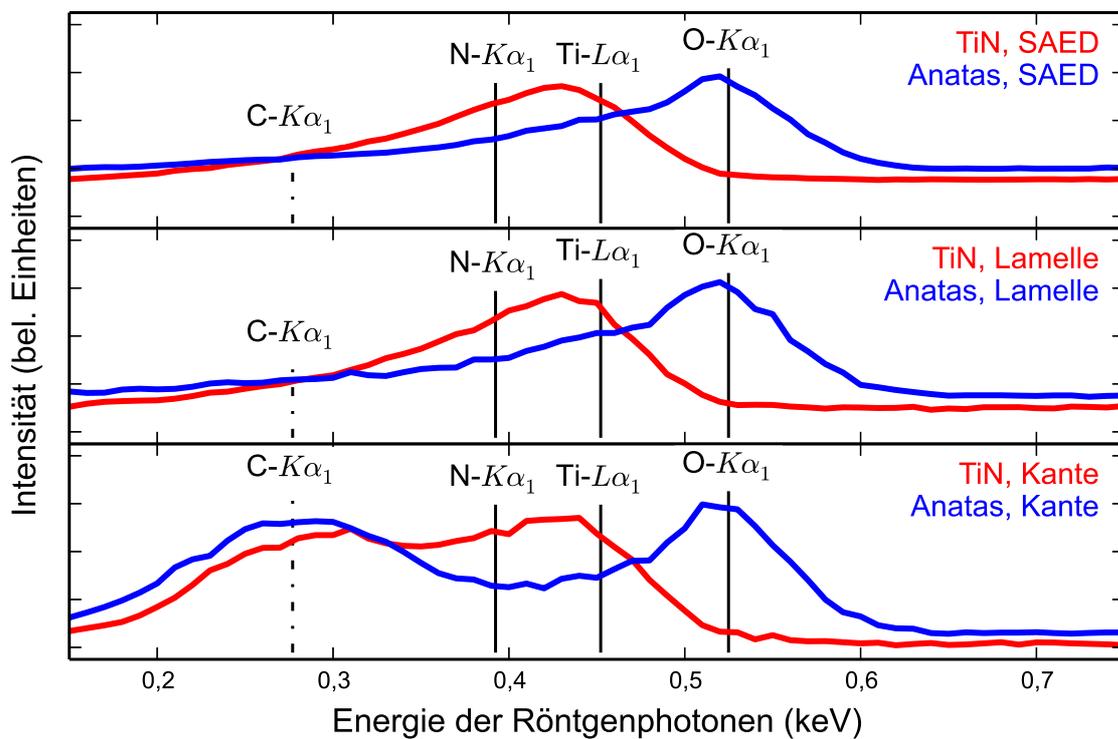
**Abb. 7.13:** (a) Die Dunkelfeldabbildung der TiN|TiO<sub>2</sub>-Grenzfläche zeigt die Verteilung der (400)-Netzebenenabstände im TiN und in der TiO<sub>2</sub>-Schicht und (b) das dazugehörige Hellfeldbild. In beiden Bildern ist die Grenzfläche (gepunktete Linie) markiert. Außerdem sind die TiN-Säulen und die Positionen für die Datenaufnahme der energiedispersiven Röntgenspektren gezeigt.

004-Reflexes kann für diesen Anataskristallit eine [100]-Orientierung zum Elektronenstrahl ermittelt werden, wobei die (010)-Netzebenen parallel zur Grenzfläche angeordnet sind. Das NBD Bild der Position 2 offenbart ausschließlich Reflexe des TiO<sub>2</sub>. Allerdings tragen mindestens drei verschiedene Kristallite zum Beugungsmuster bei. Einer dieser Kristallite suggeriert die [001]-Richtung des Elektronenstrahles und wird durch senkrechte (100)- und parallele (010)-Anatasebenen zur TiN|TiO<sub>2</sub>-Grenzfläche charakterisiert.

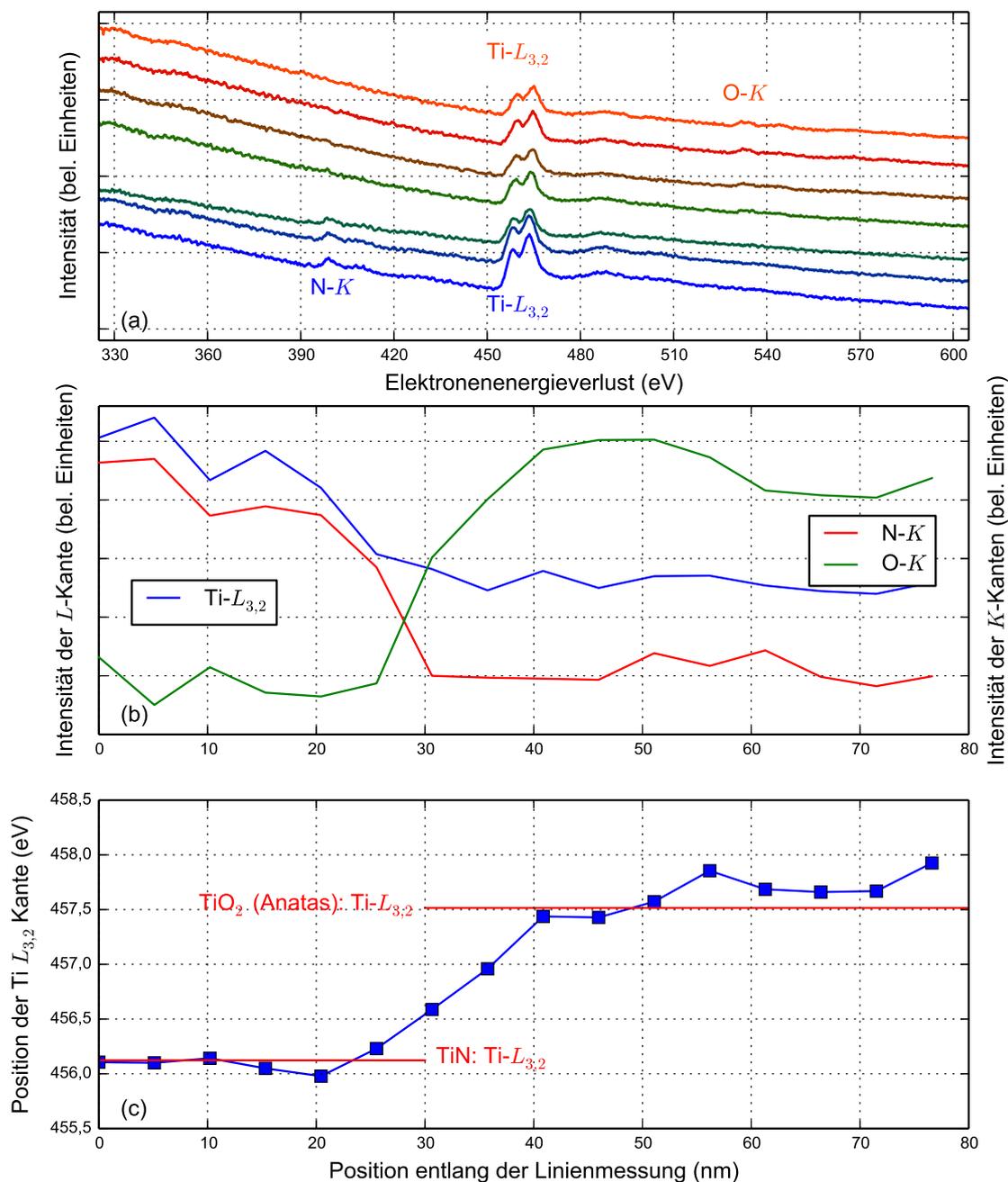
Die Beziehung der Orientierungen von TiN und TiO<sub>2</sub> wird anhand der in Abbildung 7.13 als Dunkelfeld- sowie als Hellfeldabbildung gezeigten Probenposition näher betrachtet. In beiden Darstellungen ist die Grenzfläche mittels einer gepunkteten Linie markiert. Das Hellfeldbild zeigt verschiedene, der Beugung zugeordnete Intensitätsunterschiede (siehe Abbildung 7.13a). Besonders deutlich sind diese innerhalb der TiN-Schicht in Form von Flächen unterschiedlicher Kontraste zu erkennen, welche auf die säulenartige Kristallisation des TiN hindeuten. Innerhalb des Anatas ist keine vergleichbare Anordnung kristalliner Bereiche sichtbar. Nutzt man mit einer Kontrastblende nur die Intensität eines TiN-400-Spots für die Bildgebung, ergibt sich das Dunkelfeldbild 7.13b mit einer Verteilung der 400-Reflexintensität des TiN nicht nur im selbigen sondern auch über die Grenzfläche hinweg bis ins TiO<sub>2</sub>. Durch die Aufnahme von EDX-Spektren an den in Abbildung 7.13a gekennzeichneten Positionen (eds 1, saed und eds 2, saed) kann ein fortgesetztes Wachstum des TiN in die TiO<sub>2</sub>-Schicht ausgeschlossen werden, da im Rahmen der Messgenauigkeit kein Stickstoff innerhalb des TiO<sub>2</sub> detektiert wird (eds2, saed). Für die Messung des TiN (eds1, saed) kann in



**Abb. 7.14:** Bereichsbeugungs-Muster (*selected area electron diffraction*, SAED) der Grenzfläche TiN|TiO<sub>2</sub> unter Verwendung einer Bereichsblende von 100 nm Durchmesser und einer Kameralänge von 30 cm. Markante reziproke Gitterabstände von TiN und TiO<sub>2</sub> sowie dem 400-TiN-Reflex, welcher für die Dunkelfeldabbildung genutzt wurde, sind hervorgehoben. Das Teilbild zeigt die Ausdehnung der Kontrastblende für die Aufnahmebedingungen des Beugungsbildes.



**Abb. 7.15:** Energiedispersive Röntgenspektren des niederenergetischen Bereiches mit den charakteristischen Linien des Kohlenstoffes (C), Stickstoffes (N), Sauerstoffes (O) und Titans (Ti) aufgenommen auf beiden Seiten der TiN|TiO<sub>2</sub>-Grenzfläche. Elemente, welche der Probe zugeordnet werden können, sind mit durchgezogenen Linien markiert, wohingegen Kohlenstoff gestrichelt dargestellt ist. Für die Messung der Spektren wurden unterschiedliche Positionen entlang der TiN|TiO<sub>2</sub>-Grenzfläche auf der Probe gewählt: an der Kante (Kante), in der Mitte (Lamelle) und an der Stelle der Dunkelfeldabbildung (SAED).



**Abb. 7.16:** (a) Ausgewählte EEL-Spektren, welche innerhalb einer Linienmessung über die TiN|TiO<sub>2</sub>-Grenzfläche nahe der Position für die Messung der NBD-Muster mit einer Schrittweite von 2 nm aufgezeichnet wurden. Die Grenzfläche befindet sich entlang der ausgedehnten Lücke innerhalb der dargestellten EEL-Spektren. Unterhalb dieser Lücke sind nur die Kanten Ti-L<sub>3,2</sub> und N-K sichtbar. Oberhalb ist zusätzlich zur Ti-L<sub>3,2</sub>-Kante jene des Sauerstoffes erkennbar. (b) Darstellung der Intensitätsprofile der Ti-L<sub>3,2</sub>- sowie der O-K- und N-K-Kanten. Die Aufspaltung der Abbildung in zwei verschiedene y-Achsen hat ihre Ursache in der um einen Faktor 10 kleineren Intensität der K-Kanten. (c) Die Position der Ti-L<sub>3,2</sub>-Ionisationskante zeigt entlang der Linienmessung den Übergang von TiN [176] zu TiO<sub>2</sub> (Anatas) [177]. Die Nutzung der Ti-L<sub>3,2</sub>-Kante des TiN zur Energieachsenkalibrierung führt zur unterschiedlichen Übereinstimmung zwischen experimenteller und publizierter Position der beiden Ti-L<sub>3,2</sub>-Ionisationskanten.

diesem Zusammenhang auch kein zusätzliches Sauerstoffsignal aufgenommen werden. Das Elektronenenergieverlustsignal der N-*K*-, Ti-*L*<sub>3,2</sub>- und O-*K*-Kanten sind in Abbildung 7.16a an der Grenzfläche TiN|TiO<sub>2</sub> dargestellt. Es ist zu erkennen, dass zusätzlich zum Ti-*L*<sub>3,2</sub> entweder die N-*K*- oder die O-*K*-Kante detektiert werden. Das Profil der EELS-Kantenintensitäten in Abbildung 7.16b skizziert ein vergleichbares Bild.

Mit Ausnahme des Grenzflächenbereichs nach circa 28 nm der Linienmessung wird die O-*K*-Intensität für Positionen < 28 nm minimal, während die N-*K*-Intensität für Positionen > 28 nm auf einen Minimalwert sinkt. Betrachtet man die Position der Ti-*L*<sub>3,2</sub>-Ionisationskante, so ändert diese entlang der Linienmessung ihre Lage von  $(456,08 \pm 0,06)$  eV (TiN) [176] zu  $(457,65 \pm 0,17)$  eV (Anatas) [177] (siehe Abbildung 7.16c). Die Elektronenenergieverlustspektroskopie bestätigt daher die Ergebnisse der dispersiven Röntgenspektroskopie. Betrachtet man die Ausdehnung der Kontrastblende im reziproken Raum (siehe Teilbild der Abbildung 7.14), so kann bei zentriertem Platzieren der Blende auf den 400-TiN-Spot das Abbilden der Intensität des 004- und 200-Reflexes des TiO<sub>2</sub> ausgeschlossen werden. Die hellen Bereiche innerhalb des TiO<sub>2</sub> müssen daher einer Fortsetzung des TiN-(400)-Netzebenenabstandes durch Anpassung des Anatasgitters an das TiN-Substrat über knapp 50 nm hinweg entsprechen. Das dazugehörige Bereichsbeugungsbild ist in Abbildung 7.14 dargestellt. Es zeigt deutlich, dass die 004- und 200-Reflexe des Anatas und der 200-Spot des TiN in der Richtung senkrecht zur Grenzfläche angeordnet sind (Vergleich NBD-Muster in Abbildung 7.12d). Für den 200-TiO<sub>2</sub>-Reflex ist in Richtung der Grenzfläche im 1. Quadrant des Beugungsbildes eine Aufspaltung in drei Spots mit einer Verkippung von 3,85° respektive 4,13° zur Grenzfläche zu erkennen. Betrachtet man die Geometrie der Kontrastblende, so ermöglicht diese die Nutzung der 400-Beugungsintensität von TiN-Kristalliten zur Dunkelfeldabbildung, welche um bis zu 3,41° von der Grenzfläche weggekippt sind.

---

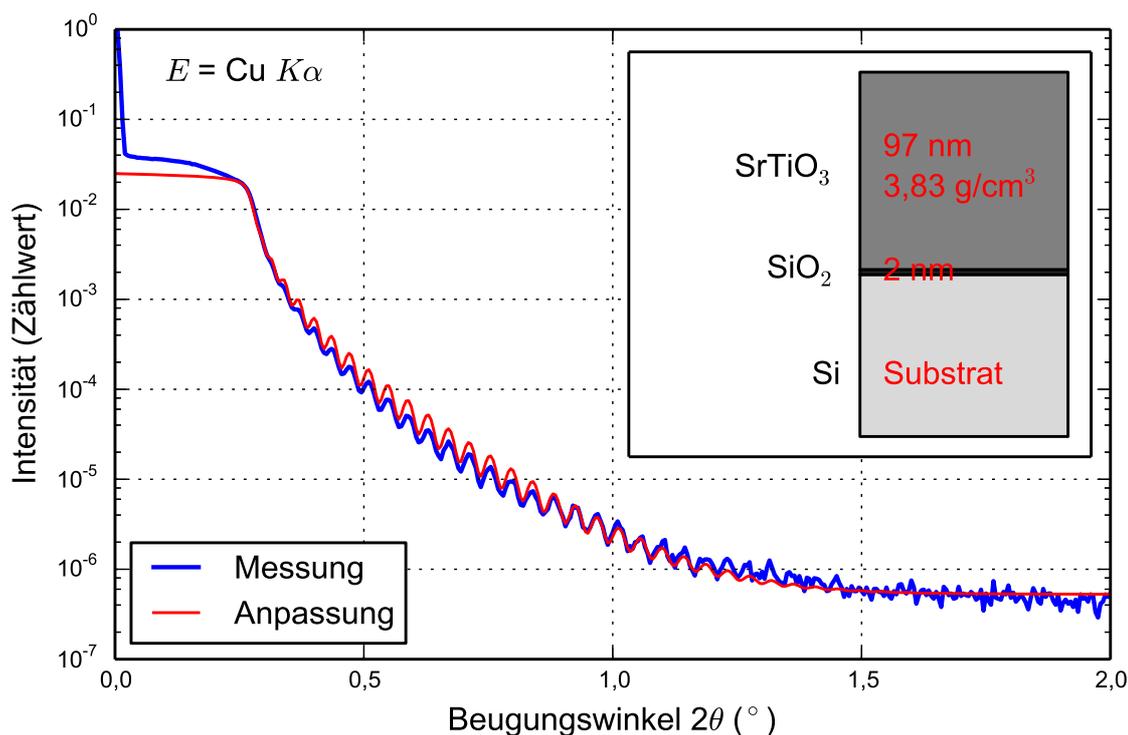
## 8 Si|SrTiO<sub>3</sub>-Grenzfläche: Stabilisierung der Nichtstöchiometrie durch Bildung von Sekundärphasen

Die Zusammensetzung der SrTiO<sub>3</sub>-Schichten, welche durch die Elektronenstrahlverdampfung hergestellt wurden und sich auf der strontiumoxidreichen Seite des quasibinären Phasendiagrammes SrO–TiO<sub>2</sub> einordnet, motiviert eine detaillierte Betrachtung des Kristallisationsverhaltens mit dem Ziel der Ausbildung von Ruddlesden-Popper-Phasen [49–51], die sich durch die Einstellbarkeit der Dielektrizitätszahl und der Bandlückenenergie auszeichnen [178]. Der Einsatz als *high-k*-Material in der Si-basierten Mikro- sowie Nanoelektronik inspiriert die Untersuchung der Wechselwirkungen von SrTiO<sub>3</sub> mit einem Siliziumsubstrat sowie das Kristallisationsverhalten der oxidischen Dünnschichten.

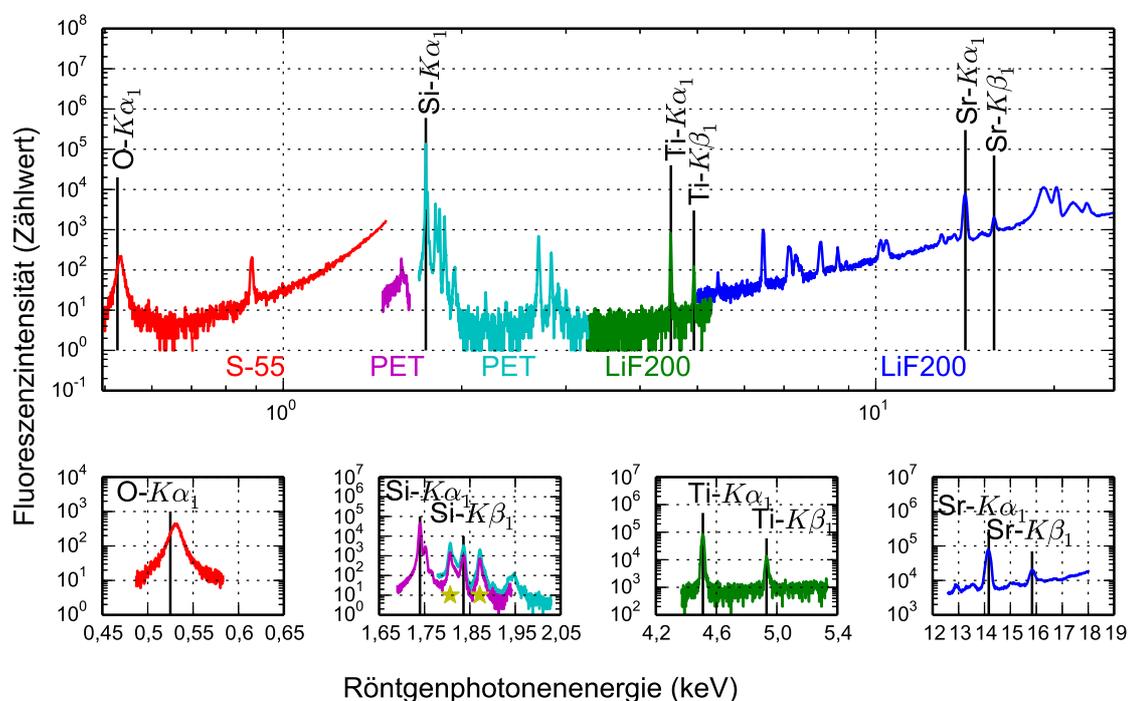
### 8.1 Ausgangszustand der SrTiO<sub>3</sub>-Dünnschichten

Die Ermittlung der Zusammensetzung, der Schichtdicken sowie -dichten der SrTiO<sub>3</sub> bzw. Sr<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3-z</sub>-Schichten, welche mittels Sputtern (RF SP) und Elektronenstrahlverdampfen (EBE) hergestellt wurden, erfolgte durch die wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzspektroskopie (XRF), die spektroskopische Ellipsometrie (SE) und die Röntgenreflektometrie (XRR). Das Röntgenreflektrogramm der RF SP-Schicht ist exemplarisch für die vier verschiedenen Proben zusammen mit der Anpassung mittels pyXRR [179] sowie dem ermittelten Schichtmodell in Abbildung 8.1 dargestellt. Die Differenz zwischen den experimentellen Daten und dem Modell im Kleinwinkelbereich kann zum einen auf das Fehlen einer Schneidblende im Strahlengang und zum anderen auf die Fokussierung auf die Auswertung der Schichtdicke zurückgeführt werden. In Abbildung 8.2 ist hingegen das XRF-Spektrum exemplarisch für eine EBE-Probe gezeigt. Die Ergebnisse aller vier Proben sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst. Deutlich erkennbar ist, dass beide Herstellungsverfahren zu Abweichungen in der Zusammensetzung

zung führen. Wohingegen in gesputterten Schichten mit einem Sr/Ti-Verhältnis von 0,8 Titan überwiegt, handelt es sich bei elektronenstrahlverdampften Proben um strontiumreiche Schichten mit einem Sr/Ti-Verhältnis von 1,9. Für Letztere zeigt die EDX-Analyse des Verdampfungsrückstandes eine inhomogene Strontiumverarmung, welche nahezu mit der Stöchiometrie der Filme übereinstimmt. Sowohl Sr-arme als auch Sr-reiche Schichten zeigen ähnliche Dichten von  $3,70 \text{ gcm}^{-3}$  bis  $3,83 \text{ gcm}^{-3}$ , die allerdings wesentlich geringer im Vergleich mit einkristallinem Material von  $\rho_{sc} = 5,13 \text{ gcm}^{-3}$  sind [41], was sich ferner auf die Mikroporosität zurückführen lässt. Die Mikrostruktur beider Schichtsysteme konnte im Ausgangszustand mit Röntgenbeugung mittels Synchrotronstrahlung als amorph bestimmt werden (siehe Abbildung 8.3). Erkennbar ist in diesem Zusammenhang das Signal des amorphen SrTiO<sub>3</sub> und die Intensität einer Umweganregung des 311-Reflexes des Siliziumsubstrates [121]. Das Verhältnis der maximalen Intensitäten der Sr-armen gegenüber den Sr-reichen ist mit 0,768 größer als das Verhältnis der Schichtdicken mit 0,391 (siehe Tabellen 8.1 und 8.4). Aufgrund des fehlenden Untergrundabzuges bestätigen die beiden Werte trotzdem die Abnahme des beugenden SrTiO<sub>3</sub>-Volumens bei Reduzierung der SrTiO<sub>3</sub>-Schichtdicke bei konstantem Einfallswinkel der Röntgenstrahlen. Die  $2\theta$ -Position des amorphen Signales wurde mit  $18,98^\circ$  bestimmt und entspricht bei 12480 eV (Synchrotronstrahlung) einem Netzebenenabstand von  $3,013 \text{ \AA}$ , welcher sich zwischen die beiden Atomabstände Sr-O ( $2,75842 \text{ \AA}$ ) und Sr-Ti ( $3,37837 \text{ \AA}$ ) der kubischen SrTiO<sub>3</sub>-Raumtemperaturphase [41, 180] einreicht und damit dem amorphen Signal des SrTiO<sub>3</sub> zugeordnet werden kann [181]. Der Kohlenstoffdom des Ofenaufbaus, welcher zum Erreichen hoher Temperaturen benötigt wird, führt beim Einsetzen in den Strahlengang vor der Wärmebehandlung zu zusätzlichen Reflexen in den Rohdaten des Detektors. Durch die Nutzung einer eigens hergestellten Kupferblende auf der Primärstrahlseite ist es möglich die zusätzlichen Signale, welche beim Primärstrahldurchgang durch den Dom entstehen, vom Detektor zu entfernen (siehe Abbildung 8.4). Motiviert durch die Schmelztemperatur des Kupfers von  $1084,62^\circ\text{C}$  [75] wurde die maximale Temperatur der Wärmebehandlung auf  $950^\circ\text{C}$  limitiert. Der Einfallswinkel wurde für alle Beugungsexperimente am Strahlrohr E2 (DORIS III) mit  $\omega = 2.5^\circ$  gewählt, um das beleuchtete Gebiet der Probe zu reduzieren, da rein optisch lateral inhomogene Schichten zu erwarten waren, die Abschattung durch die Klemmen zur Probenbefestigung zu verhindern und eine relativ große Reserve für die Eindringtiefe hinsichtlich der Bildung von Sekundärphasen bereitzuhalten.



**Abb. 8.1:** Darstellung der Ergebnisse der Röntgenreflektometrie an der RF SP-Probe zusammen mit der Anpassung der Daten mittels pyXRR [179] sowie dem ermittelten Schichtdickenmodell.

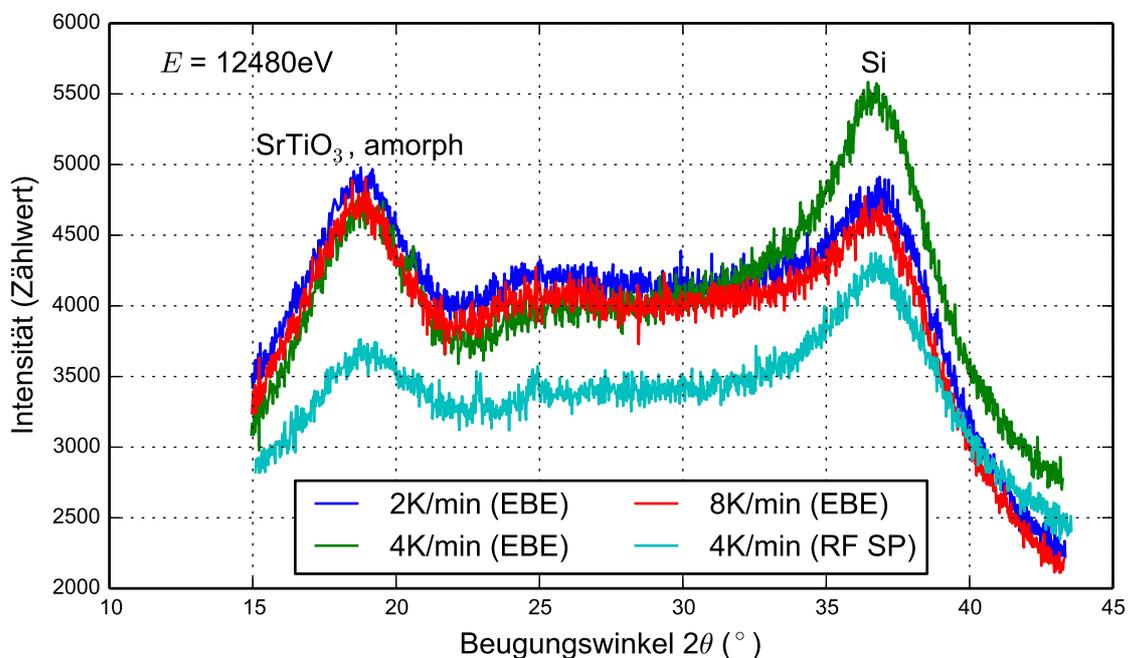


**Abb. 8.2:** Doppelt logarithmische Darstellung der Fluoreszenzintensität als Funktion der Photonenenergie unter Verwendung verschiedener Einkristallmonochromatoren. Die relevanten Energiebereiche sind für die Einkristallmonochromatoren (Farbkodierung beachten) und die interessanten Elemente im Detail einzeln aufgetragen. Die beiden mit Sternen markierten Reflexe im Spektrum des PET-Monochromators entsprechen den Sr-L-Linien.

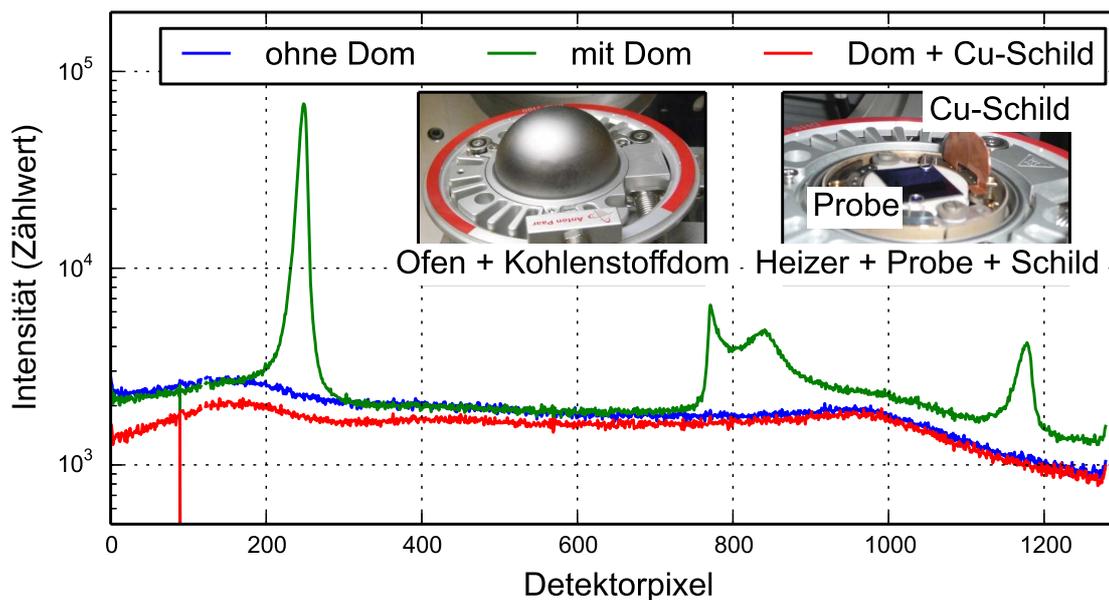
**Tab. 8.1:** Eigenschaften der durch Elektronenstrahlverdampfung (EBE) sowie Kathodenzerstäubung (RF SP) hergestellten amorphen SrTiO<sub>3</sub>-Filme. Die Bestimmung erfolgt mittels XRF, SE und XRR.

Probe	Ti (at.-%)	Sr (at.-%)	O (at.-%)	Sr/Ti	Dicke (nm)	Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	Referenz
EBE1	10,7	20,1	69,1	1,9	248	3,75	
EBE2	10,8	20,7	68,5	1,9	248	3,70	
EBE3	10,9	20,4	68,7	1,9	248	3,73	
Präkursor	20,2	19,6	60,2	1,0		5,13	[41]
RF SP	18,9	15,3	65,8	0,8	97	3,83	
Präkursor	99,95 % SrTiO <sub>3</sub> *			1,0		5,13	[41]

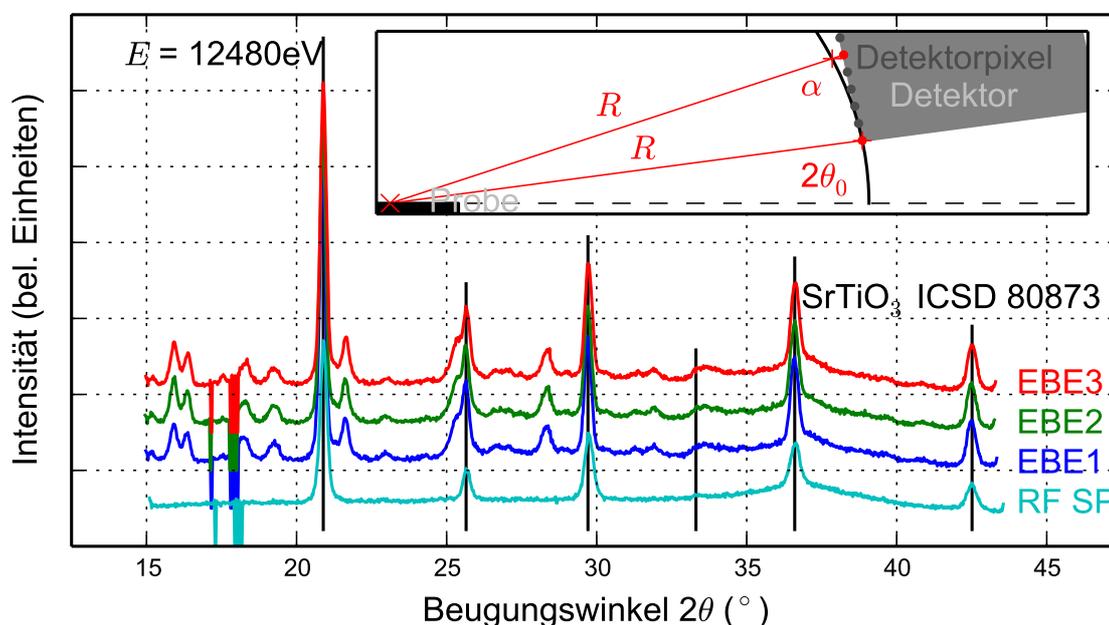
\*Bezugnehmend auf das Datenblatt des Herstellers



**Abb. 8.3:** Darstellung der Diffraktogramme der EBE- und RF SP-Proben aufgenommen im Ausgangszustand bei Raumtemperatur. Zu erkennen ist sowohl die Umweganregung des 311-Reflexes des [001]-orientierten Siliziumsubstrates [121], als auch das Signal von amorphem SrTiO<sub>3</sub> [181].



**Abb. 8.4:** Die drei dargestellten Beugungsmuster zeigen den Einfluss des Setups auf das Ergebnis des Experimentes. Im Vergleich zur amorphen EBE-Probe ohne Kohlenstoffdom tauchen bei Nutzung des Doms Reflexe des Graphits in den Detektorrohdaten auf. Die beim Durchgang durch den Dom gebeugten Strahlen können durch den Einsatz einer Kupferblende auf der Primärstrahlseite vom Detektor entfernt werden. Die senkrechten Intensitäten im kleinen Pixelbereich zeigen die Anwesenheit toter Detektorpixel.



**Abb. 8.5:** Darstellung der Beugungsmuster für drei unterschiedlich getemperte EBE-Proben sowie die RF SP-Probe bei Raumtemperatur über dem mit Hilfe der tabellierten Netzebenenabstände für  $\text{SrTiO}_3$  [41] angepassten  $2\theta$ -Beugungswinkel für die Synchrotronphotonenenergie von 12480 eV. Zur besseren Darstellung sind die einzelnen Intensitätsverteilungen mit einem linearen Offset versehen. Das Teilbild zeigt die geometrische Betrachtung zur Ermittlung des realen  $2\theta$ -Beugungswinkels bei der Verwendung eines fixierten Zeilendetektors. Der Bereich zwischen  $2\theta = 15^\circ$  und  $2\theta = 20^\circ$  weist für alle aufgenommenen Diffraktogramme eine geringe Anzahl an toten Pixeln auf.

## 8.2 Bestimmung des $2\theta$ Beugungswinkels für den Zeilendetektor am Strahlrohr E2 (DORIS III)

Die Kalibrierung der gemessenen Beugungswinkel  $2\theta_m$  hinsichtlich der in Abbildung 5.1c sowie des Teilbildes der Darstellung 8.5 skizzierten Messgeometrie erfolgt auf Basis der bei Raumtemperatur aufgenommenen Beugungsmuster der EBE- und RF SP-Proben nach Ende der Temperaturbehandlung (siehe Abbildung 8.5) mit der Gleichung

$$2\theta_m = 2\theta_0 + \alpha. \quad (8.1)$$

Hierbei beschreibt der Winkel  $\alpha$  den Bereich, welchen die beiden roten Linien im Teilbild der Abbildung 8.5 einschließen. Die Ermittlung der Beugungsgeometrie erfolgt durch Anpassung der Raumtemperaturbeugungsmuster mit den tabellierten Netzebenenabständen der kubischen SrTiO<sub>3</sub>-Phase [41], dem Abstand  $R$  zwischen Detektor und Probe, der Detektorpixelgröße  $p$ , der verschiedenen Detektorpixel (Kanal) und dem Detektorpixel ( $2\theta_0$ ) auf dem Goniometerkreis, für welchen die gebeugte Intensität senkrecht auftrifft

$$\alpha = 2\theta_0 + \arctan\left(\frac{p \cdot (\text{Kanal} - \text{Kanal}(2\theta_0))}{R}\right). \quad (8.2)$$

Für die drei EBE- sowie die RF SP-Proben sind die Parameter für die Anpassung in Tabelle 8.2 zusammengefasst. Zur Überprüfung der Annahme der Netzebenenabstände auf Basis des kubischen SrTiO<sub>3</sub>-Strukturvorschlages [41] wurden die Raumtemperaturbeugungsmuster im Labor mit Kupferstrahlung aufgenommen und anschließend mittels Bruker Topas 4 ausgewertet. In Abbildung 8.6 sind die Ergebnisse für die Topas-Anpassung der Beugungsmuster mit Hilfe von Peaksphasen sowie der Rietveld-Methode unter Nutzung der kubischen SrTiO<sub>3</sub>-Struktur [41] gezeigt. Der Bereich der Beugungsmuster zwischen den vertikal gestrichelten Linien entspricht den am Synchrotron betrachteten Netzebenenabständen. Der stressfreie Gitterparameter  $a_0$  wurde für das Ergebnis der Peaksphasen anhand des kubischen Gitterparameters  $a$  der einzelnen  $hkl$  Reflexe mit der  $\sin^2\Psi$ -Methode ermittelt [182, 183]. Hierbei wird  $\Psi$  durch die Differenz des Braggwinkels  $\theta$  und des Einfallswinkels  $\omega$  beschrieben. Für alle Proben ist in Abbildung 8.7 der Gitterparameter  $a$  als Funktion von  $\sin^2\Psi$  im Netzebenenbereich der E2-Messung aufgetragen. Der mittels Pfeil hervorgehobene Ausreißer entspricht dem 210-Reflex, welcher die geringste Intensität aufweist und im Signal der Si-Umweganregung verschwindet. Für die lineare Regression wurde dieser Datenpunkt daher herausgenommen. Die Ergebnisse der linearen Anpassung sowie der Rietveld-Routine sind in Tabelle 8.3 zusammengestellt. Im Vergleich zum Literaturwert des

**Tab. 8.2:** Werte der Anpassung der  $2\theta$  Beugungswinkel hinsichtlich der Beugungsgeometrie unter Verwendung eines Zeilendetektors im Abstand  $R$  von der Probe bei fixiertem Detektorarm. Die Position des Detektorarmes  $2\theta_0$  sowie der Abstand der Pixel  $p$  wurden für die Anpassung der Beugungsgeometrie mit  $15^\circ$  und  $50\ \mu\text{m}$  angenommen.

Probe	$2\theta_0$	$2\theta_0$ -Pixel	$R$ (m)	Pixelabstand (m)	Rate (K/min)
EBE 1	15	1	$1,185 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-5}$	2
EBE 2	15	2	$1,188 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-5}$	4
EBE 3	15	1	$1,187 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-5}$	8
RF SP	15	-4	$1,179 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-5}$	4
Anpassung	–	✓	✓	–	

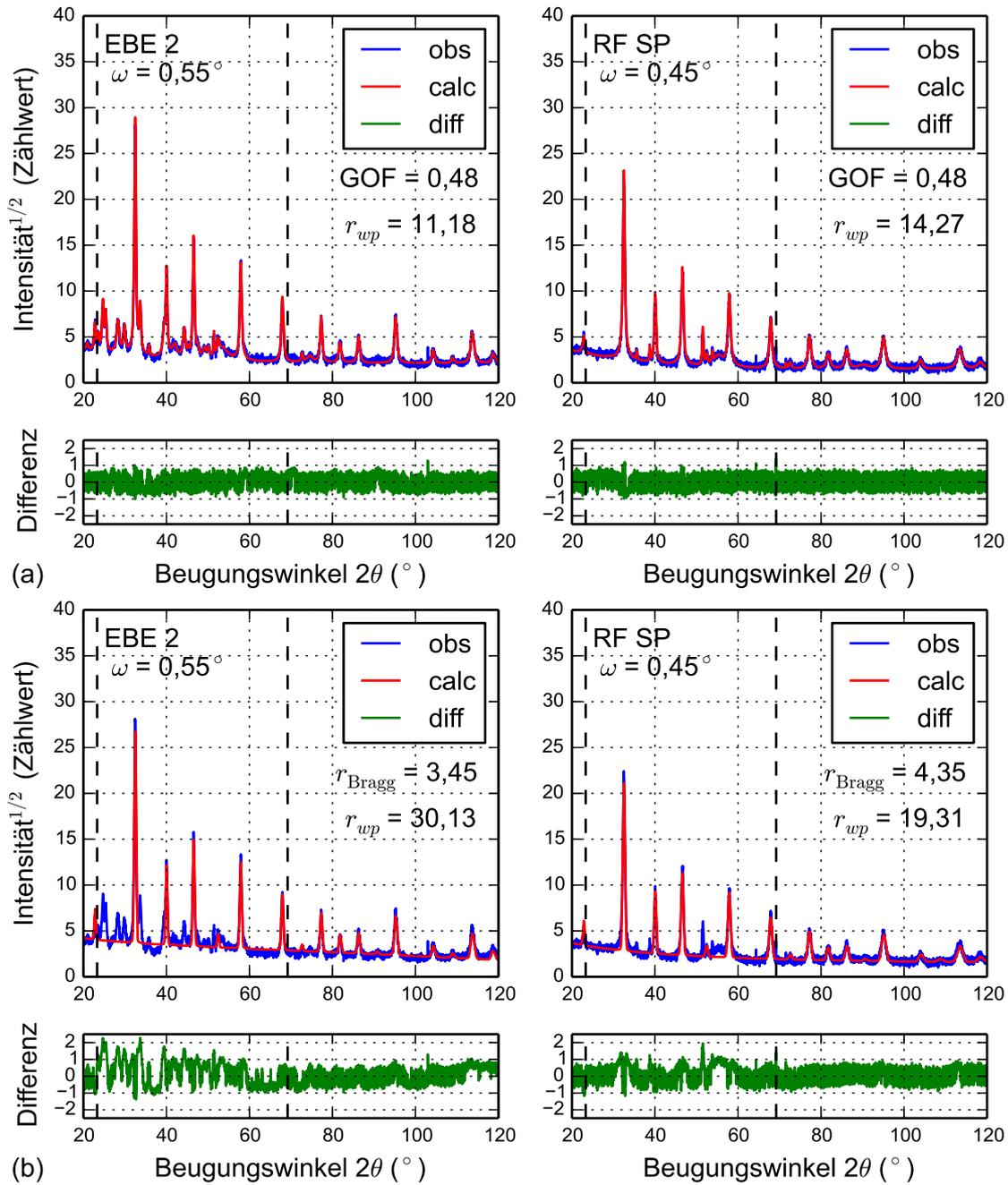
**Tab. 8.3:** Die Ergebnisse der  $\sin^2\Psi$ -Auswertung im Vergleich mit dem in Topas bestimmten Gitterparameter. Die Berechnung des stressfreien Gitterparameters  $a_0$  und der Gitterdeformation  $\varepsilon$  erfolgt nach [182, 183] unter Verwendung der Poissonzahl  $\nu = 0,232$  [184, 185].

Probe	m	$n = a_{\perp}$ (Å)	$a_0$ (Å)	$a_0$ (Å) (Rietveld)	$\varepsilon$
EBE1	0,0848	3,8685	$3,9004 \pm 0,0095$	$3,90792 \pm 0,00030$	1,00268
EBE2	0,1106	3,8573	$3,8989 \pm 0,0091$	$3,90818 \pm 0,00030$	1,00350
EBE3	0,1271	3,8502	$3,8981 \pm 0,0106$	$3,90893 \pm 0,00031$	1,00402
RF SP	0,1880	3,8294	$3,9002 \pm 0,0143$	$3,91568 \pm 0,00025$	1,00595

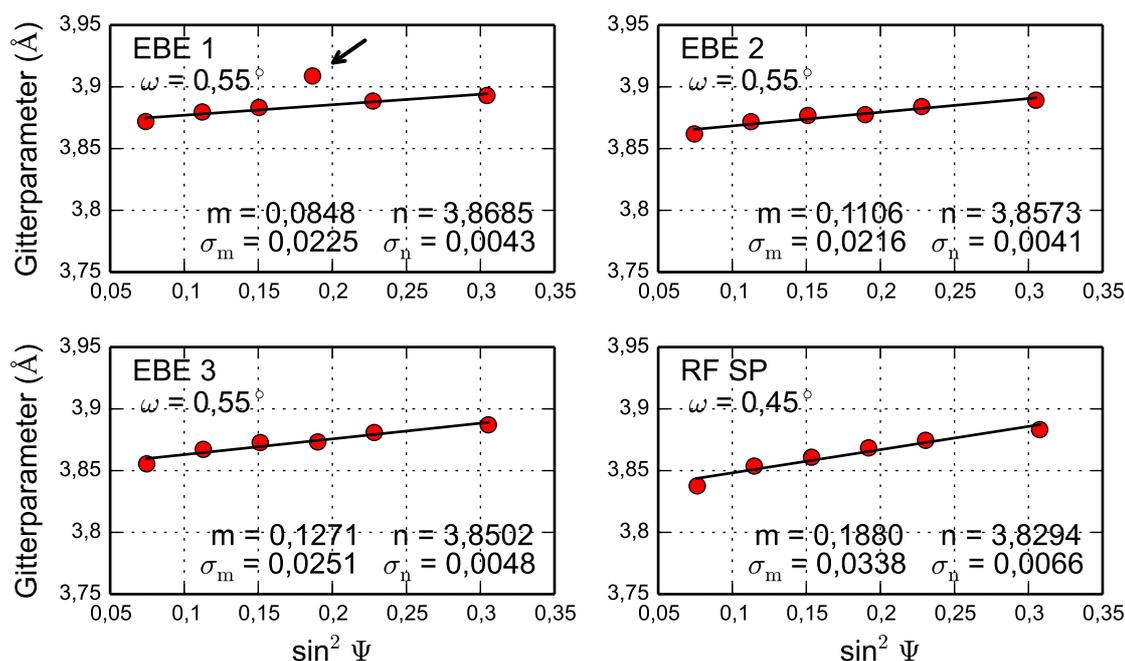
Gitterparameters [41] ergibt sich für die  $\sin^2\Psi$ -Methode ein maximaler Fehler von 0,8% und 3,7% für die Rietveld-Anpassung. Der Fehler des Nullstrahles liegt für die Topas-Anpassungen unterhalb der durch den Sollerkollimator vorgegebenen Winkelauflösung. Der Güteparameter GOF (*goodness of fit*) der Einzelreflexanpassungen in Abbildung 8.6a zeigt mit einem Wert  $< 1$  eine Überanpassung durch die hohe Anzahl an Variablen. Gleichzeitig deutet der hohe  $r_{wp}$ -Wert in Abbildung 8.6b für die ausschließliche Anpassung der kubischen SrTiO<sub>3</sub>-Struktur auf die Grenzen des Modelles hin, da zum einen die Sekundärphasen und zum anderen die Signalanteile des Siliziumsubstrates vernachlässigt werden.

### 8.3 *In-situ*-Kristallisation

Das Kristallisationsverhalten von strontiumreichen Filmen (EBE) wurde bei unterschiedlichen Heizraten von 2, 4 und 8 K/min sowie für einen strontiumarmen Film (RF SP) bei 4 K/min temperaturabhängig untersucht. Die Abbildungen 8.8 und 8.9 zeigen die *in-situ*-Röntgendiffraktogramme im streifenden Einfall (GIXRD) für die EBE- und RF SP-Proben mit Zuordnung relevanter Reflexe der kubischen SrTiO<sub>3</sub>-Phase 011 (A), 111 (B), 002 (C), 211 (D) und 022 (E). Der breite Reflex um den Beugungswinkel  $2\theta = 36,8^\circ$ , welcher in allen Diffraktogrammen auftritt, lässt sich auf die Umweganregung des 311-Reflexes des [001]-orientierten Siliziumsubstrates zurückführen [121].

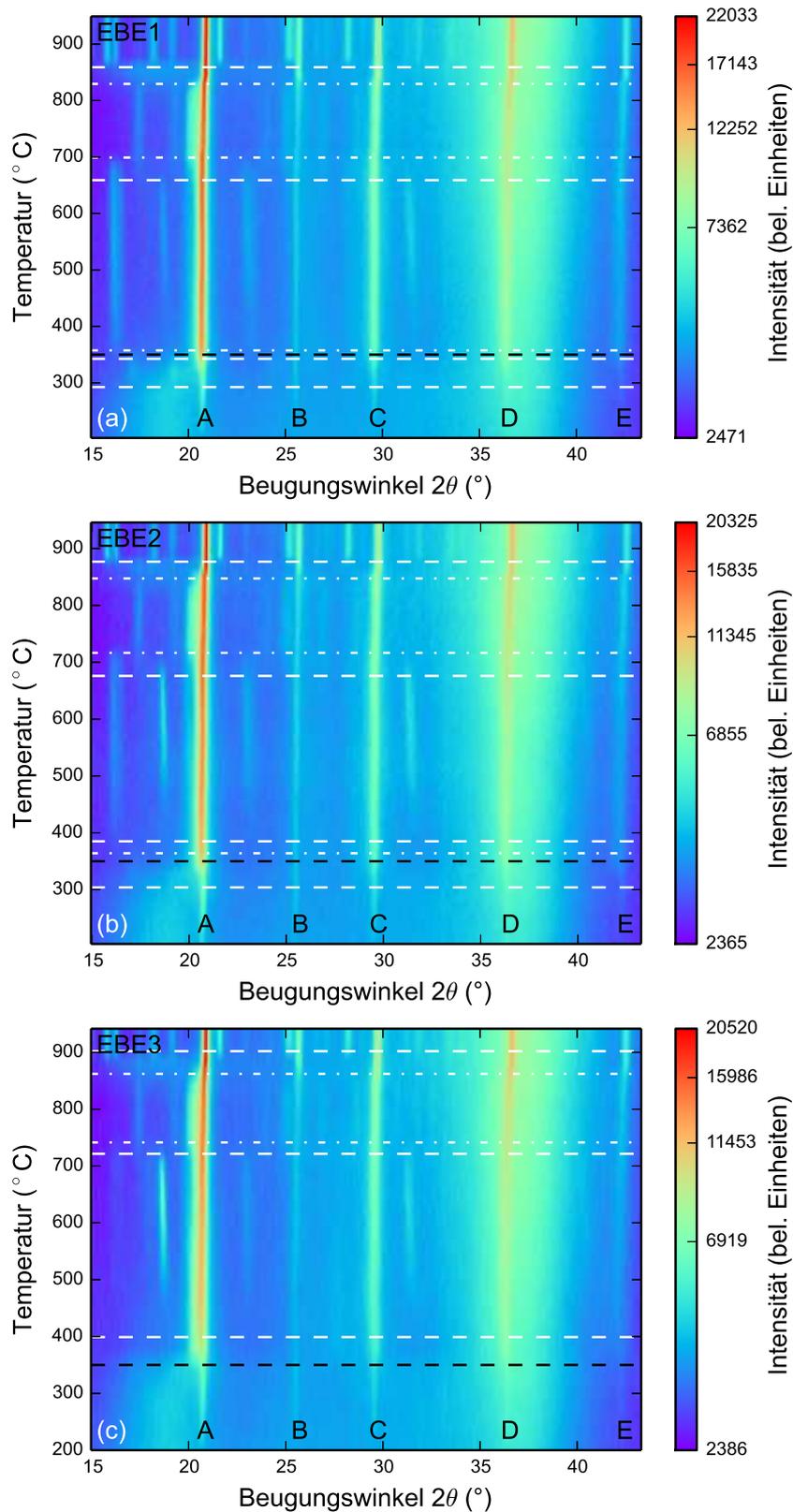


**Abb. 8.6:** Topas-Anpassung der Beugungsmuster mittels (a) Peaksphasen und (b) der kubischen SrTiO<sub>3</sub>-Phase [41]. Exemplarisch sind die Diffraktogramme (obs) der EBE2 sowie der RF SP Probe (jeweils 4 K/min) mit der Anpassung (calc) und Differenz von obs und calc (diff) gezeigt. Der Bereich zwischen den senkrecht gestrichelten Linien entspricht dem an E2 detektierten Beugungswinkelbereich.

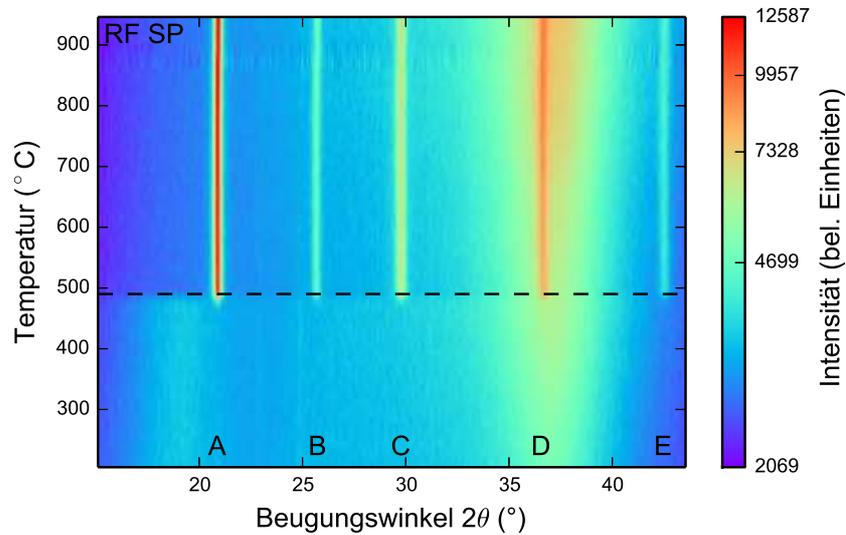


**Abb. 8.7:** Die Darstellung des Gitterparameters als Funktion von  $\sin^2 \Psi$  zur Ermittlung des stressfreien Gitterparameters  $a_0$  mittels der  $\sin^2 \Psi$ -Methode für die drei EBE-Proben sowie die RF SP-Probe im Bereich der Netzebenenabstände, welche an E2 gemessen wurden. Die Anpassung der Daten erfolgt mit einem linearen Zusammenhang der Form  $y = m \cdot x + n$ . Die Grafiken zeigen mit dem Anstieg  $m$  und den Absolutwert  $n$  sowie den zugehörigen Fehlern  $\sigma_m$  und  $\sigma_n$  das Ergebnis der jeweiligen linearen Anpassung.

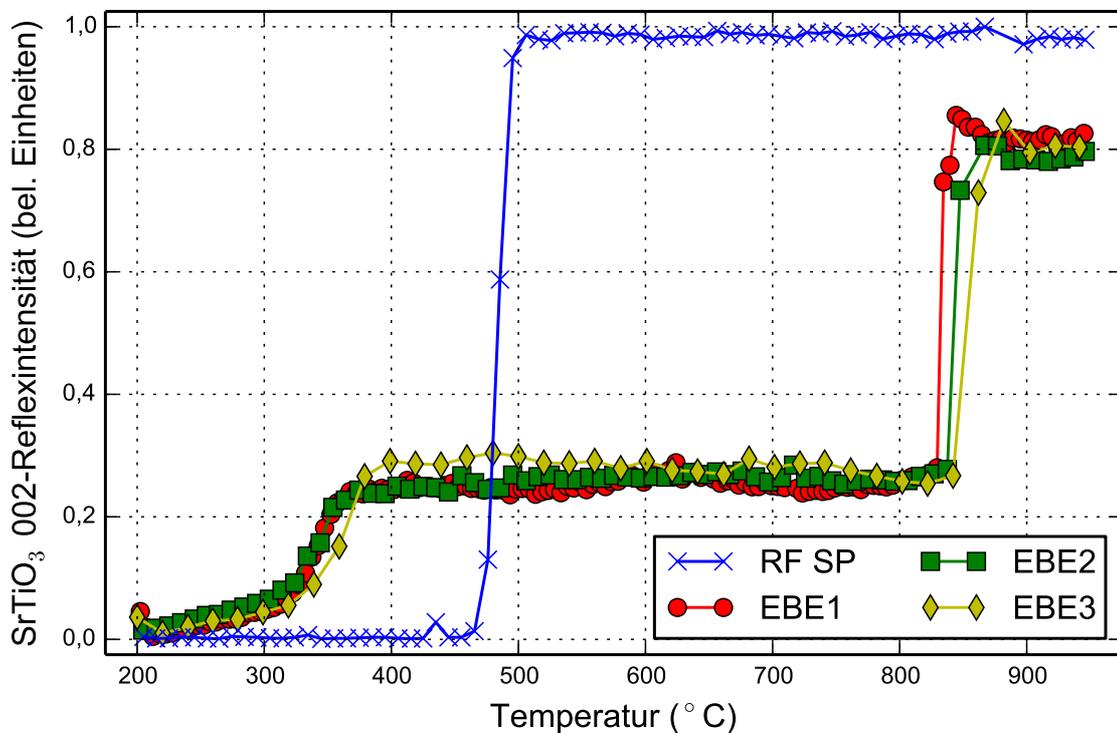
Bereits kurz nach Beginn der *in-situ*-Beugungsexperimente bei 200 °C erscheinen in den Sr-reichen Schichten schwache Reflexe der kubischen SrTiO<sub>3</sub>-Phase [41], welche jedoch vom Signal des amorphen Untergrundes überlagert werden. Trotz verschiedener Heizraten zeigen alle Proben der EBE Zusammensetzung ähnliches Kristallisationsverhalten. Mit dem Verschwinden des amorphen Untergrundes (siehe Abbildung 8.8a–c) nehmen die Intensitäten der Reflexe der kubischen SrTiO<sub>3</sub>-Phase relativ schnell und deutlich zu. Diese initiale Kristallisation zeichnet sich im Folgenden durch ein Plateau der Intensität der beugenden Reflexe aus (siehe Abbildung 8.10). Im Detail verdeutlicht dies die Entwicklung der Intensität des jeweiligen 002-Reflexes, welcher für alle Heizraten den gleichen Verlauf zeigt. Ab einer Temperatur von ca. 292 °C tauchen fortlaufend neue, zusätzliche Reflexe verschiedener Sekundärphasen auf und verschwinden nach einem entsprechenden Temperaturintervall. Für ein schmales Temperaturgebiet um 877 °C werden die Röntgenstrahlen ausschließlich an kubischem SrTiO<sub>3</sub> gebeugt. Oberhalb dieses Temperaturbereiches entstehen neue irreversible Sekundärphasen. Beim Vergleich der Entstehungs- und Auflösungstemperaturen der einzelnen Sekundärphasen fällt auf, dass diese mit der Heizrate korrelieren (siehe Tabelle 8.5). Ferner beeinflusst die Bildung und Auflösung dieser kristallinen Anteile den Gitterparameter und die Kristallitgröße der kubischen SrTiO<sub>3</sub>-Phase (siehe Abbildung 8.11). Die Analyse der



**Abb. 8.8:** Die Kristallisation der Sr-reichen SrTiO<sub>3</sub>-Dünnschichten aufgenommen mittels GIXRD für Heizraten von (a) 2 K/min (EBE1), (b) 4 K/min (EBE2), (c) 8 K/min (EBE3). Der dargestellte Beugungswinkel entspricht einer Photonenenergie von 12480 eV. Das Auftauchen und Verschwinden von Reflexen ist durch weiß gestrichelte und weiße Strich-Punkt-Linien hervorgehoben. Die schwarzen Linien verdeutlichen das Verschwinden des amorphen Untergrundes. Ausschließlich Reflexe des SrTiO<sub>3</sub> sind durch 011 (A), 111 (B), 002 (C), 211 (D) und 022 (E) hervorgehoben.



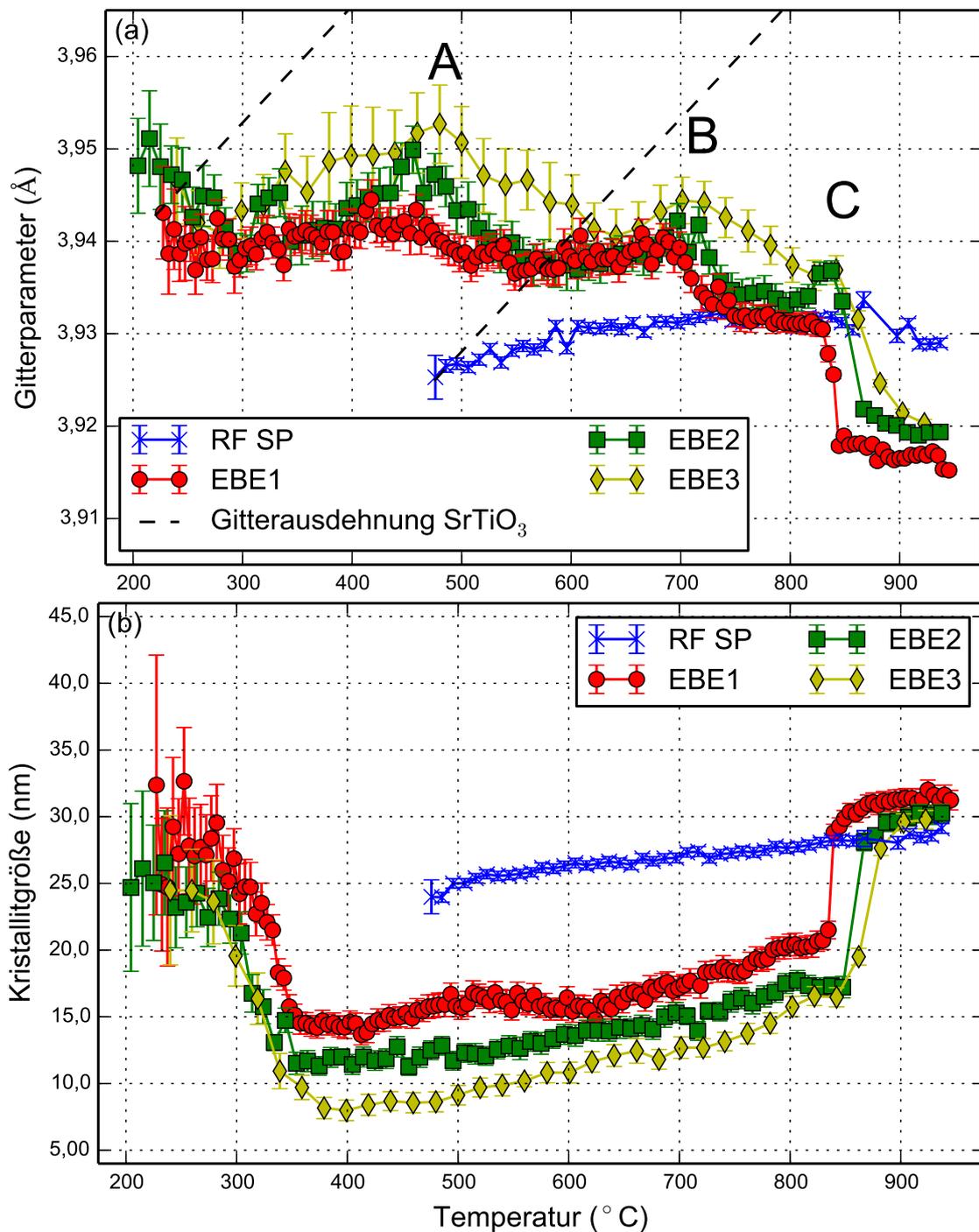
**Abb. 8.9:** Die Kristallisation des Sr-armen SrTiO<sub>3</sub>-Filmes aufgenommen mittels GIXRD für eine Heizrate von 4 K/min. Der dargestellte Beugungswinkel entspricht einer Photonenenergie von 12480 eV. Die schwarzen Linien verdeutlichen das Verschwinden des amorphen Untergrundes. Ausschließlich Reflexe des SrTiO<sub>3</sub> sind durch 011 (A), 111 (B), 002 (C), 211 (D) und 022 (E) hervorgehoben.



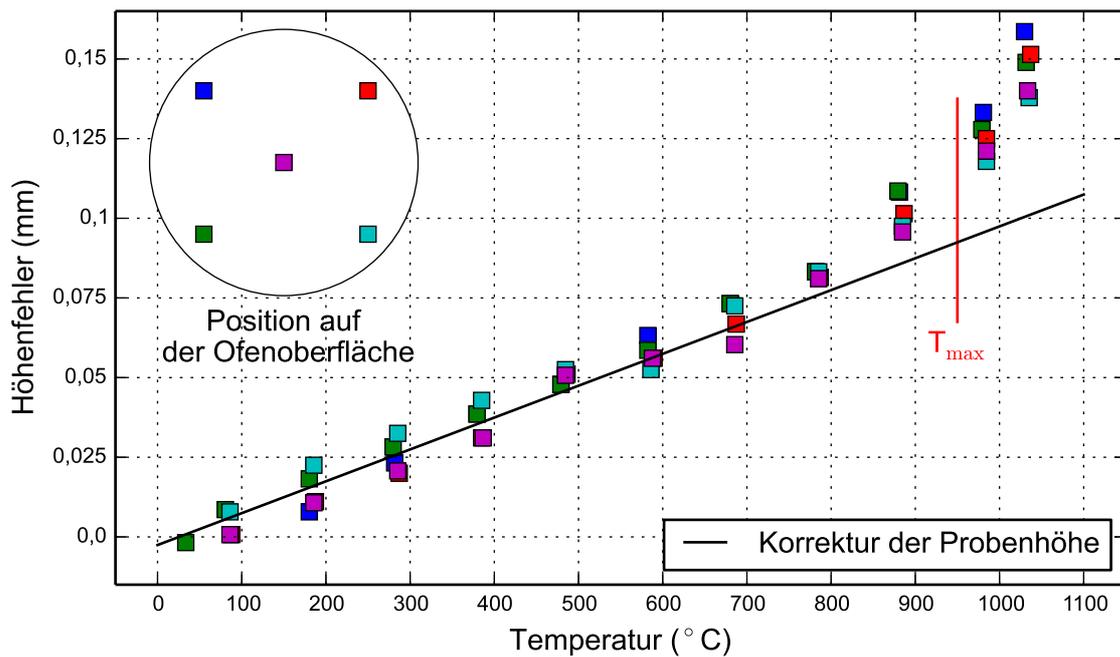
**Abb. 8.10:** Die Entwicklung der Intensität des 002-Reflexes mit zunehmender Temperatur extrahiert aus dem Bruker Topas SrTiO<sub>3</sub> *hkl* Ausgabeformat. Die verschiedenen Intensitäten sind bezüglich der Schichtdicke und des globalen Zählwertmaximums skaliert.

Reflexintensitäten offenbart keine Abweichung von der theoretischen Intensitätsverteilung, was die Schlussfolgerung nahelegt, dass es sich um zufällig orientierte Kristallite handelt.

Die Ti-reichen Schichten hingegen zeigen kein derartiges Verhalten. Diese kristallisieren initial bei 466 °C und erreichen ihr Intensitätsmaximum bei 490 °C mit Verschwinden des amorphen Untergrundes. Im kompletten Temperaturbereich sind in den Diffraktogrammen zwei relativ schwache Signale bei Beugungswinkeln von  $2\theta = 22,9^\circ$  und  $2\theta = 24,9^\circ$  sichtbar, die jedoch weder der kubischen SrTiO<sub>3</sub>-Phase noch dem experimentellen Aufbau zugeordnet werden können, da sie auch in *ex-situ*-Messungen auftauchen. Ferner betont die logarithmische Skalierung diese beiden Signale, welche im Wesentlichen nicht vom Untergrund unterscheidbar sind. Selbst die Summation aller Diffraktogramme über den gesamten Temperaturbereich, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern und eine Phasenindizierung zu ermöglichen, führte nicht zum Ziel. Dessen ungeachtet konnten einige stöchiometrieverwandte Phasen, wie Anatas, Rutil oder die RP-Phasen, mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Die detaillierte Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Gitterparameters  $a$  und der Kristallitgröße konnte mittels Rietveld-Analyse erreicht werden. Abbildung 8.11 zeigt die Entwicklung vom Beginn der Kristallisation der kubischen SrTiO<sub>3</sub>-Phase für die EBE und RF SP Stöchiometrie der SrTiO<sub>3</sub>-Dünnschichten. Für Ti-reiche Schichten zeigt sich ein initialer Gitterparameter von 3,925 Å bei 466 °C, wohingegen für Sr-reiche Schichten ein Wert von 3,945 Å bei 200 °C ermittelt wurde. Für erstere bleibt der Gitterparameter im gesamten Temperaturbereich nahezu konstant. Im Gegensatz dazu vollzieht der kubische Gitterparameter der Sr-reichen Filme (EBE) starke Änderungen, vor allem bei Temperaturen, welche durch die Bildung und Auflösung von Sekundärphasen charakterisiert werden können (siehe Abbildung 8.11a). Auffällig scheint, dass alle Gitterparameter größer sind, als jener für kubisches SrTiO<sub>3</sub> berichtete von 3,901 Å [41], was vorwiegend der Abweichung des Sr/Ti-Verhältnisses geschuldet ist [187]. In den Temperaturintervallen, in welchen ausschließlich Reflexe des SrTiO<sub>3</sub> im Beugungsmuster vorliegen, ist eine markante Abnahme des Gitterparameters und gleichzeitig ein starker Zuwachs der Kristallitgröße zu verzeichnen. Wohingegen für die Ti-reiche Schicht diese von 24 nm kontinuierlich auf 29 nm ansteigt, liegt sie initial bei Sr-reichen Schichten bei 25 nm bis 29 nm, fällt zwischenzeitlich auf 10 nm bis 15 nm und erreicht für hohe Temperaturen 30 nm bis 32 nm. In diesem Zusammenhang entwickelt sich die Kristallitgröße nicht als Funktion der Schichtzusammensetzung und damit indirekt auch nicht in Abhängigkeit von der Herstellungsmethode. Ihr Temperaturverhalten spiegelt dennoch das unterschiedliche Kristallisationsverhalten der Schichten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung wieder. Der ausgeprägte Einbruch der Kristallitgröße korreliert mit dem Auftreten von Sekundärphasen in Verbindung mit dem Zuwachs der Kristallit-



**Abb. 8.11:** Temperaturabhängigkeit (a) des Gitterparameters und (b) der Kristallitgröße des SrTiO<sub>3</sub> bestimmt anhand von *in-situ*-GIXRD-Messungen für verschiedene Temperaturrampen von 2 K/min, 4 K/min, 8 K/min für Sr-reiche (EBE) und 4 K/min für Sr-arme Filme (RF SP) durch eine Rietveld-Verfeinerung mittels Topas. Die gestrichelten Linien verdeutlichen die relative Wärmeausdehnung des Gitterparameters, welche auf Basis des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von SrTiO<sub>3</sub> [186] berechnet wurde. Charakteristische Punkte im Verlauf der Kristallisation der EBE-Proben sind mit A, B und C hervorgehoben.

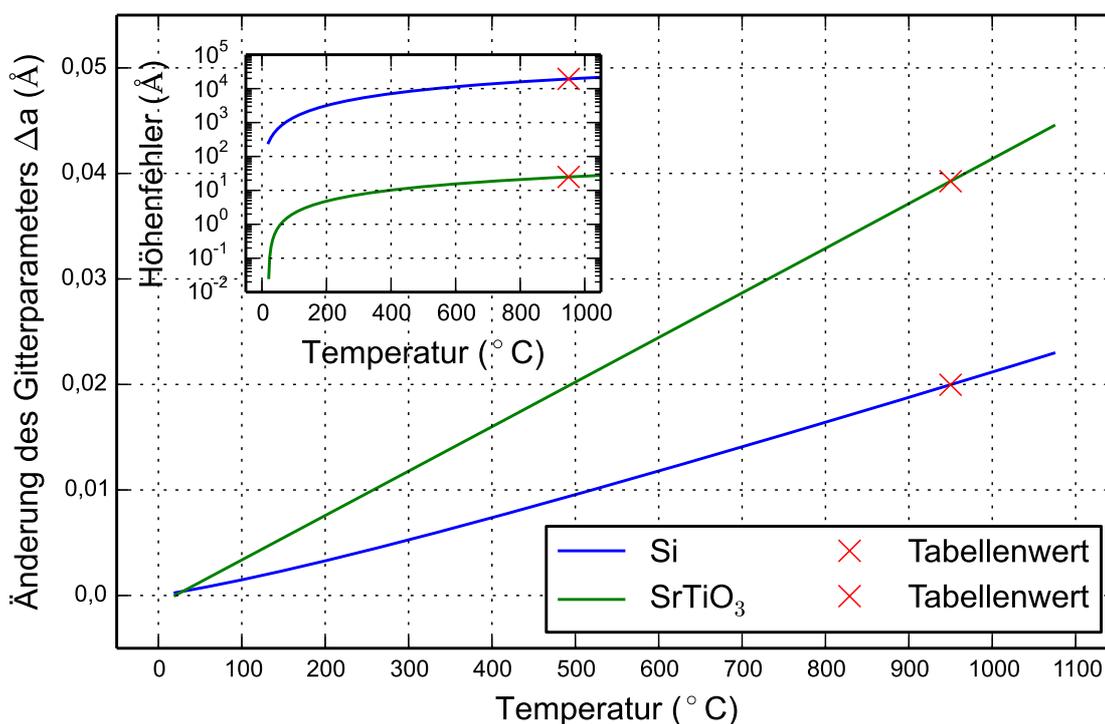


**Abb. 8.12:** Darstellung der Änderung der Höhe der Ofenoberfläche für verschiedene Positionen auf der Oberfläche des Heizers (nach [188]). Die Trendlinie zeigt den Zusammenhang, welcher für die Korrektur des Höhenfehlers bei den *in-situ*-Beugungsexperimenten am Strahlrohr E2 verwendet wurde. Die maximal erreichte Temperatur von 950 °C ist durch eine senkrechte rote Linie hervorgehoben.

größe beim Verschwinden zusätzlicher kristalliner Phasen (siehe Abbildung 8.11). Alle EBE-Proben zeigen oberhalb von 859,5 °C, 877,0 °C und 902,5 °C die irreversible Bildung mindestens einer Sekundärphase. Die Ausdehnung des Heizers sowie der Proben bei der Temperaturbehandlung zeigen die beiden Abbildungen 8.12 sowie 8.13. Die Bewegung der Ofenoberfläche wurde während der Experimente durch eine einfache lineare Funktion korrigiert. Da die Abweichung der Kalibrierkurve von dem angenommenen Zusammenhang bei der maximal erreichten Temperatur von 950 °C weniger als 50 µm und damit kleiner als die Pixelbreite des Detektors ist, kann ein Fehler des  $2\theta$  Beugungswinkels durch die thermische Ausdehnung des Heizers vernachlässigt werden. Betrachtet man die beiden Probenmaterialien Si (Substrat) und SrTiO<sub>3</sub> (Schicht), so äußert sich die Gitterexpansion der kubischen SrTiO<sub>3</sub>-Zelle [186] bezogen auf die Schichtdicke der EBE-Proben nur in einer Bewegung der Probenoberfläche um knapp 2,5 nm in Richtung der Oberflächennormalen. Dies ist deutlich kleiner als die Detektorpixelbreite und führt damit zu einem marginalen Fehler des Beugungswinkels. Mit einer Zunahme der Schichtdicke um 19,3 µm erbringt das Siliziumsubstrat den bedeutendsten Beitrag zur thermischen Ausdehnung. In Summe führt die thermische Ausdehnung der Probe damit zu keinem Fehler bezüglich des Beugungswinkels (siehe Tabelle 8.4), da der Höhenfehler geringer als die Breite eines Detektorpixels ausfällt.

**Tab. 8.4:** Beispiel für die temperaturabhängige Gitterexpansion für  $\text{SrTiO}_3$  [186] und Si [189] angewandt auf die Anzahl der Elementarzellen in der  $\text{SrTiO}_3$ -Schicht sowie dem Si-Substrat in Richtung der Oberflächennormalen bei der maximal erreichten Ofentemperatur. Die Änderung der Position des  $2\theta_0$  Referenzpixels (siehe Tabelle 8.2) als Resultat der Abweichung der Höhe der Probenoberfläche führt zu einem Fehler des  $2\theta$  Beugungswinkels (1 Pixel =  $0,02418^\circ$ ).

	$\text{SrTiO}_3$ (EBE)	$\text{SrTiO}_3$ (RF SP)	Si
Schichtdicke (Å)	$2,48 \cdot 10^3$	$9,70 \cdot 10^2$	$5,25 \cdot 10^6$
Gitterparameter (Å)	3,901	3,901	5,430741
Elementarzellen in der Schicht	$6,357 \cdot 10^2$	$2,487 \cdot 10^2$	$9,667 \cdot 10^5$
Höhenfehler bei $950^\circ\text{C}$			
Schichtdicke (Å)	$2,50 \cdot 10^1$	$9,76 \cdot 10^0$	$1,93 \cdot 10^4$
Anzahl Detektorpixel	0	0	0
Beugungswinkel $2\theta$ ( $^\circ$ )	0,0	0,0	0,0



**Abb. 8.13:** Darstellung der Änderung des Raumtemperaturgitterparameters  $a_0$  mit steigender Temperatur des Ofens für die beiden kubischen Systeme  $\text{SrTiO}_3$  [41] und Si [121]. Die in Tabelle 8.4 verwendete Temperatur ist auf den beiden Verläufen durch rote Kreuze hervorgehoben. Das kleine Teilbild zeigt den absoluten Höhenfehler bezogen auf die Expansion des Gitters, den Gitterparameter sowie die Anzahl der Elementarzellen im Substrat und in beiden  $\text{SrTiO}_3$ -Schichten in Richtung der Oberflächennormalen.

**Tab. 8.5:** Zusammenfassung der Bildung der Sekundärphasen bezüglich bestimmter Temperaturbereiche bei der *in-situ*-Beugung. Die Temperaturen für das Auftauchen (A) und das Verschwinden (V) von Untergrund und kristallinen Phasen sind angegeben.

Probe	EBE1		EBE2		EBE3		RF SP	
Parameter								
Heizrate (K/min)	2		4		8		4	
	A	V	A	V	A	V	A	V
SrTiO <sub>3</sub>	207,5	–	204,5	–	200,0	–	465,5	–
Sekundärphase 1	292,5	357,5	304,0	364,0	–	–	–	–
Sekundärphase 2	342,5	699,0	385,0	716,5	399,0	741,5	–	–
Sekundärphase 3	659,0	829,5	857,0	867,0	721,5	862,0	–	–
SrTiO <sub>3</sub> (allein)	834,5	854,0	857,0	867,0	882,0	902,5	465,5	(950,0)
Sekundärphasen (final)	859,5	–	877,0	–	902,5	–	–	–
Untergrundsignal	–	350,0	–	350,0	–	350,0	–	490,0

## 8.4 Sekundärphasen

Die Bildung der bereits visualisierten Sekundärphasen in den unterschiedlichen Temperaturbereichen (siehe Tabelle 8.5) rechtfertigt die genauere Untersuchung mittels Transmissionselektronenmikroskopie. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die weiterführenden Messungen an den kristallisierten Schichten nach Abkühlung auf Raumtemperatur vorgenommen wurden, was wiederum dem Zustand bei 950 °C entspricht. Abbildung 8.14 zeigt ein Übersichtsbild des Querschnittes für einen Sr-reichen und einen Sr-armen Film. Während Letzterer einen wohldefinierten Schichtaufbau aufweist, offenbart Ersterer einen inhomogenen Schichtstapel mit mindestens zwei separaten Schichten auf dem Substrat, welches für sowohl EBE- als auch RF SP-Proben während der Kristallisation oxidiert. Die tiefenabhängige Zusammensetzung der Sr-reichen Probe wurde daher mit Photoelektronenspektroskopie überprüft, wobei die Stöchiometrie über eine Fläche von 1,13 mm<sup>2</sup> gemittelt wurde (siehe Abbildung 8.15). Wie schon im HRTEM ersichtlich, konnte auch hier eine Entmischung in zwei Schichten detektiert werden. Die beiden Schichten unterscheiden sich mit 165 nm und 140 nm sowohl in der Dicke als auch in der Zusammensetzung von Sr:Ti:O bzw. Sr:Si:O von 1:1:3. Die alleinige Betrachtung von Strontium und Sauerstoff zeigt, dass der Anteil der beiden Elemente über den Schichtstapel hinweg konstant bleibt.

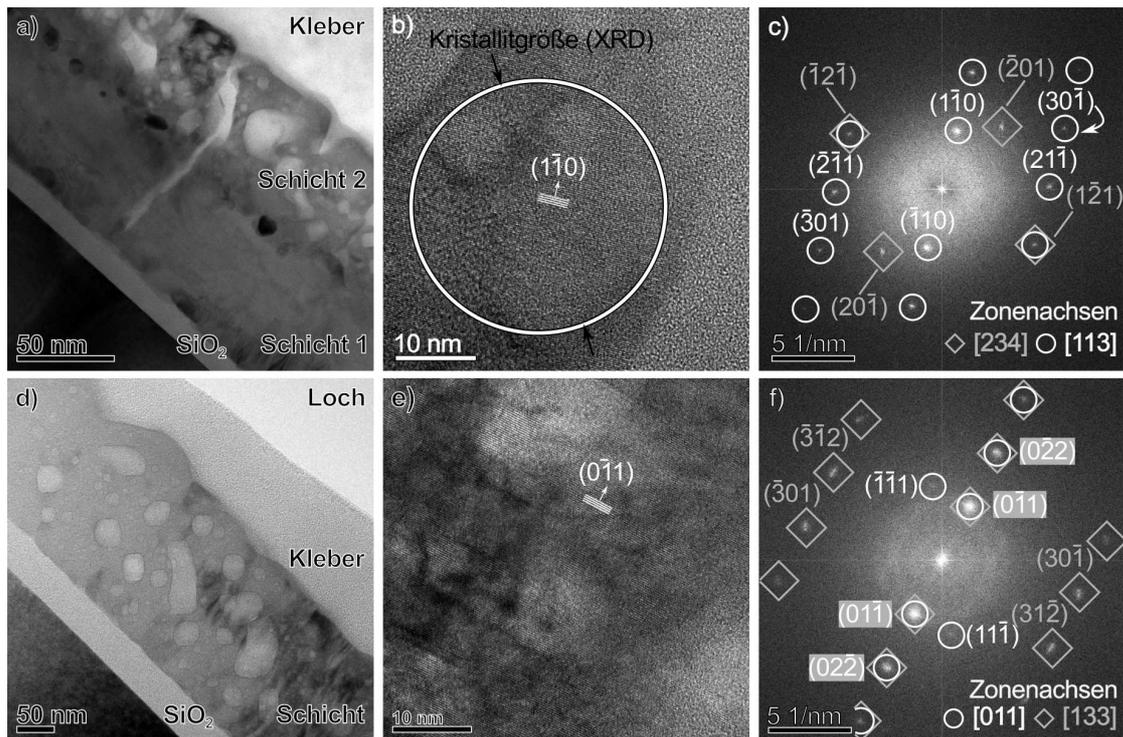
In der obersten Schicht des Sr-reichen als auch des Sr-armen Filmes finden sich anhand von HRTEM-Bildern kristalline Bereiche (Abbildungen 8.14b und 8.14e). Entsprechende Reflexe in der jeweiligen Fourier-Transformation können der kubischen Phase von SrTiO<sub>3</sub> zugeordnet werden (Abbildungen 8.14c und 8.14f). In der zusätzlich gebildeten Schicht ließ sich mithilfe von XPS die Si 2p Bindungsenergie bei 102 eV bestim-

men. In der Literatur steht das Auftreten dieser Bindungsenergie im Zusammenhang mit der Bildung von Silikaten [190]. Unterhalb der Sekundärphasenschicht waren Bindungsenergien von 99,5 und 104,0 eV zu ermitteln, welche typisch für Siliziumdioxid sind [190].

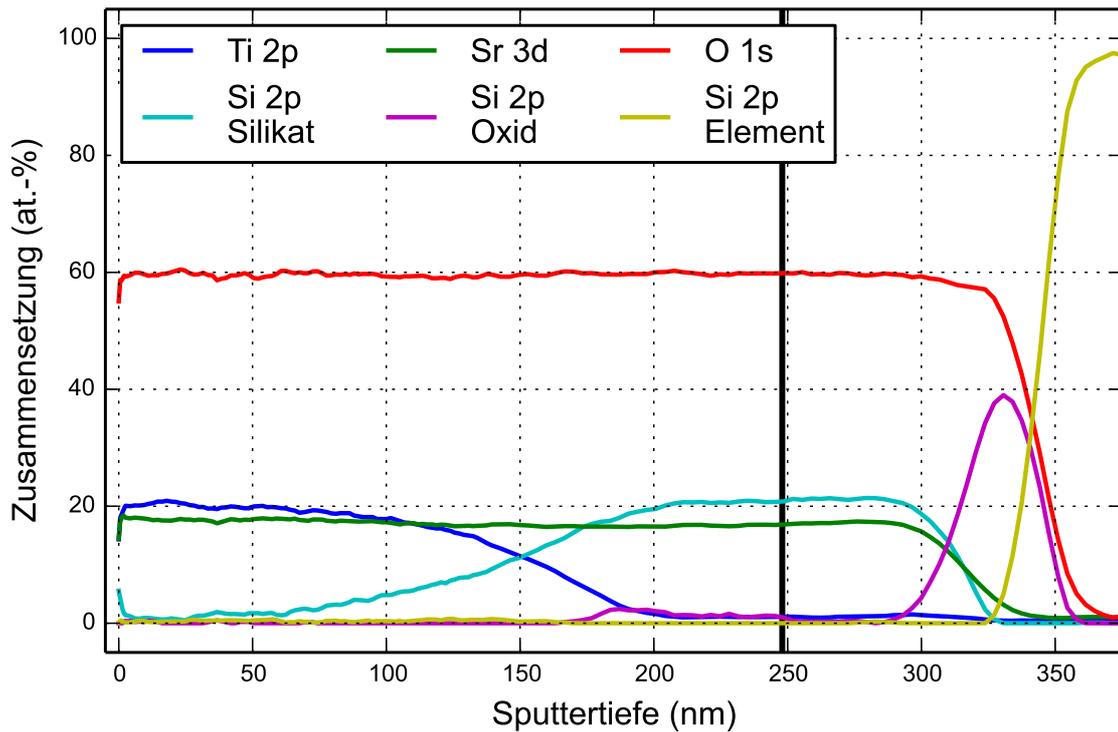
Im Wesentlichen zeigt die Zusammenführung aller Messungen, dass es eine Triebkraft für die Diffusion von Silizium in Sr-reiche Oxidschichten gibt, da sich die durch XPS und TEM ermittelte Schichtdicke des kompletten Stapels um 22% auf 305 nm erhöht. Um die extrem lokalen Strukturinformationen der TEM-Untersuchungen zu stützen, wurde die Tiefenabhängigkeit der Sekundärphasenbildung mittels winkelaufgelöster GIXRD untersucht. Für Glanzwinkel von  $0,125^\circ$  bis  $8,45^\circ$  konnte unter Verwendung von Cu-Strahlung und entsprechender Dichten aus Tabelle 8.1 die Eindringtiefe von 2,95 (2,93) nm bis 3,61 (5,41)  $\mu\text{m}$  im  $\text{SrTiO}_3$  ( $\text{SrSiO}_3$ ) variiert werden. Der Glanzwinkel von  $8,45^\circ$  entspricht für Cu-Strahlung der Eindringtiefe im Material, mit der unter einem Winkel von  $2,5^\circ$  am Synchrotron gemessen wurde. Für  $0,125^\circ$  entsteht die Beugungsintensität nur in einer oberflächennahen Schicht. Daher sind tatsächlich nur  $\text{SrTiO}_3$ -Reflexe der kubischen Phase zu identifizieren. Die Reflexe bei  $56^\circ$  und  $88^\circ$  können der Umweganregung des 311- und 422-Reflexes von Si zugeordnet werden [121]. Der Befund, dass sich Sekundärphasen nur in tieferen Regionen ausbilden, deckt sich mit den Schlussfolgerungen, welche aus den XPS-Messungen folgen.

## 8.5 Bewertung der Ergebnisse

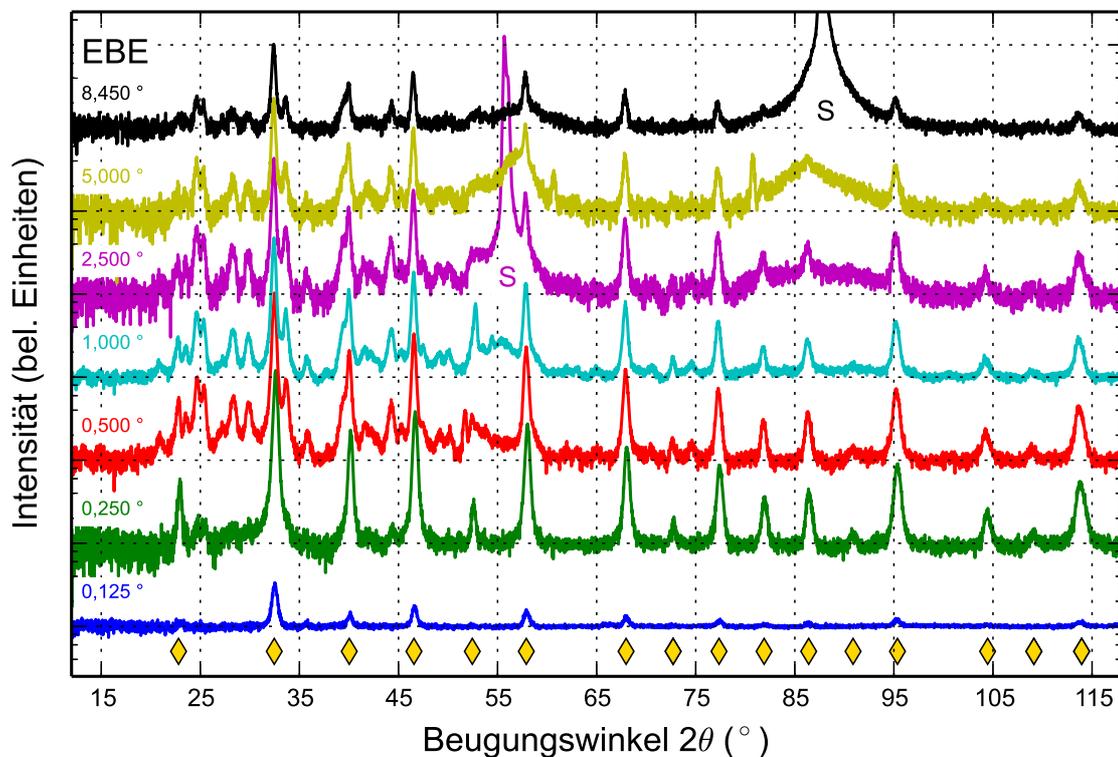
Zusammenfassend zeigt die Untersuchung der Stabilität der Nichtoxid|Oxid-Grenzfläche zwischen Si| $\text{SrTiO}_3$  hinsichtlich der Stöchiometrie des funktionellen ternären Oxides einige Besonderheiten. Trotz der Verwendung eines stöchiometrischen Präkursormaterials  $\text{SrTiO}_3$  führten verschiedene physikalische Gasphasenabscheidemethoden zu abweichender Zusammensetzung im Oxidfilm. Die ermittelten Stöchiometrien sind Sr- und O-reich  $\text{Sr}_2\text{TiO}_7$  für den Prozess der Elektronenstrahlverdampfung und Sr-arm  $\text{Sr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  für das Magnetron Sputtern. In Bezug auf das quasibinäre Phasendiagramm SrO und  $\text{TiO}_2$  [37] sollte die Schicht im kubischen  $\text{SrTiO}_3$  mit Ruddlesden-Popper-Phasen [49–51] oder  $\text{TiO}_2$ -Ausscheidungen kristallisieren. Für die Elektronenstrahlverdampfung resultiert die Stöchiometrieabweichung aus der bevorzugten Ablation von SrO aus der Schmelze aufgrund der geringeren Verdampfungsenthalpie gegenüber  $\text{TiO}_2$  [53, 191]. Im Gegensatz dazu wird der Sr-Mangel in den gesputterten Schichten dem präferenziellen Sputtern des  $\text{SrTiO}_3$ -Präkursors zugeschrieben. Die Grundlage hierfür bildet der Vergleich der Atommassen der Argonionen mit den Kationen des  $\text{SrTiO}_3$ -Präkursors, welcher für das Titan eine bessere Übereinstimmung liefert und damit eine bevorzugte Zerstäubung nach sich zieht.



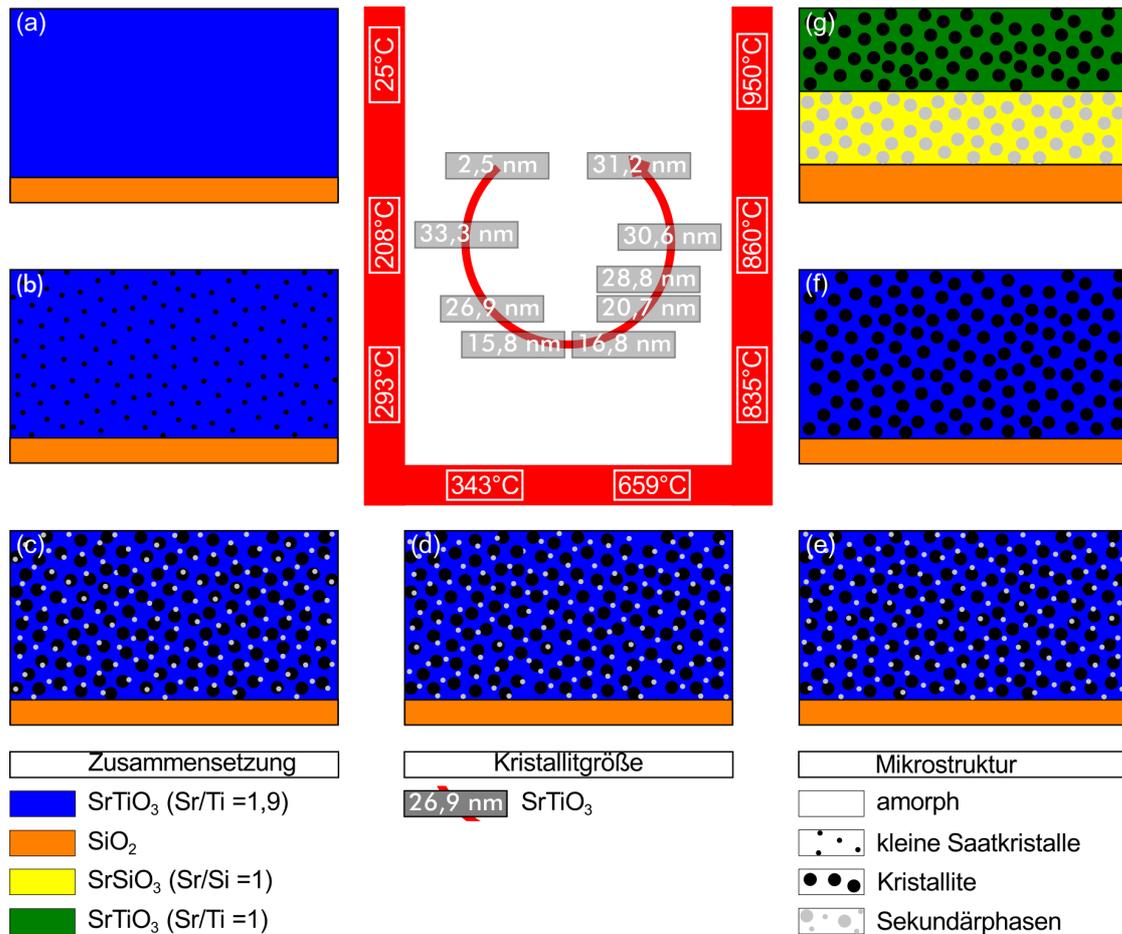
**Abb. 8.14:** (a) Die Aufnahme des TEM-Querschnittes der Probe EBE1 zeigt eine Entmischung in zwei verschiedene Schichten. (b) In der hochauflösten Darstellung sind die dominanten  $(1\bar{1}0)$ -Netzebenen zu erkennen. Zusätzlich ist die röntgenographisch ermittelte Kristallitgröße als Kreis eingefügt. (c) Im dazugehörigen FFT-Muster ist für die SrTiO<sub>3</sub>- $(1\bar{1}0)$ -Netzebenen eine  $[113]$ -Einstrahlrichtung (kreisförmige Markierungen) bestimmt worden. Zwei weitere SrTiO<sub>3</sub>-Reflexe bilden mit den  $(1\bar{2}1)$ -Netzebenen der  $[1\bar{1}3]$ -Einstrahlrichtung die Zonenachse  $[234]$ . (d) Die TEM-Aufnahme der Querschnittspräparation der RF SP-Schicht zeigt nur eine einzige Schicht. (e) In der stark vergrößerten Abbildung treten die SrTiO<sub>3</sub>- $(0\bar{1}1)$ -Netzebenen deutlich zum Vorschein. (f) Mit der FFT-transformierten Darstellung kann für diese Netzebenen zum einen eine SrTiO<sub>3</sub>- $[011]$ - (Kreis) und zum anderen eine SrTiO<sub>3</sub>- $[133]$ -Einstrahlrichtung (Viereck) ermittelt werden.



**Abb. 8.15:** Tiefenaufgelöste XPS-Messung an der Sr-reichen SrTiO<sub>3</sub>-Probe EBE2 nach Ende der Wärmebehandlung. Die Sputtertiefe wurde bezüglich der TEM-Daten angepasst (siehe Abbildung 8.14a). Die vertikale schwarze Linie kennzeichnet die ursprüngliche SrTiO<sub>3</sub>-Schichtdicke nach der Herstellung.



**Abb. 8.16:** Tiefenaufgelöste Röntgenbeugung im streifenden Einfall an der Sr-reichen SrTiO<sub>3</sub>-Probe EBE2 (Kupferanode). Die zugehörigen Einfallswinkel  $\omega$  sind oberhalb der Beugungsmuster hervorgehoben. Die Lage der Beugungsreflexe des kubischen SrTiO<sub>3</sub> [41] ist durch gelbe Diamanten-Symbole dargestellt. Die Umweganregungen des Substrates [121] sind mit dem Buchstaben S gekennzeichnet.



**Abb. 8.17:** Schema zur Verdeutlichung der vermuteten Entwicklung der Kristallisation der Sr-reichen Proben: (a) Die amorphe Schicht nach der Abscheidung mit einem Sr/Ti-Verhältnis von 1,9, (b) Wachstum von SrTiO<sub>3</sub>-Saatkristallen, (c) zunehmende Anzahl von SrTiO<sub>3</sub>-Kristalliten begleitet von der Bildung erster Sekundärphasen, (d) und (e) Verschwinden von Sekundärphasen gefolgt von der Bildung neuer Phasen, (f) das beugende Volumen umfasst ausschließlich SrTiO<sub>3</sub>-Kristallite und (g) Entmischung in zwei deutlich unterschiedliche Schichten mit der Zusammensetzung SrTiO<sub>3</sub> sowie SrSiO<sub>3</sub>. Die angegebenen Temperaturen und SrTiO<sub>3</sub>-Kristallitgrößen entsprechen den charakteristischen Temperaturen der Sr-reichen SrTiO<sub>3</sub>-Probe für eine Heizrampe von 2 K/min.

Für Sr-reiche Filme zeigt Abbildung 8.17 ein schematisches Modell zum temperaturabhängigen Kristallisationsverhalten bis 950 °C. Die SrTiO<sub>3</sub>-Schichten werden in ihrem Herstellungsprozess zunächst amorph abgeschieden (siehe Abbildung 8.3). Das Verschwinden des amorphen Untergrundes in den Abbildungen 8.8a-c und 8.9 geht einher mit der Zunahme struktureller Ordnung in den EBE- und RF SP-Schichten. Die verschiedenen Temperaturen, bei welchen das Verschwinden der Intensität des amorphen Untergrundes detektiert wird, können dem unterschiedlichen Grad der strukturellen Ordnung sowie der Homogenität der Stöchiometrieabweichung in der Schicht zugewiesen werden. In diesem Zusammenhang ordnet sich auch die deutlich erhöhte Kristallisationstemperatur der kubischen SrTiO<sub>3</sub>-Phase in Schichten, welche durch ALD mit besserer Ordnung hergestellt wurden, ein [82]. Führt man die niedrigen Energien der Gasteilchen und die inhomogene Verdampfung aus der SrTiO<sub>3</sub>-Schmelze für die EBE-Proben zusammen, zeichnet sich ein geringer Teil des Volumens der Dünnschicht durch eine Stöchiometrie von näherungsweise 1:1:3 für Strontium, Titan und Sauerstoff ab. Hier beginnt die Kristallisation der kubischen SrTiO<sub>3</sub>-Phase [41] nahezu mit Beginn der Aufnahme der Beugungsmuster bei 200 °C (siehe Abbildungen 8.8) mit dem Resultat einer SrO-angereicherten Matrix (siehe Abbildung 8.17b). Bedingt durch die relativ geringe Halbwertsbreite der Reflexe resultiert die Rietveld-Verfeinerung in einer vergleichbar großen Kristallitgröße (siehe Abbildung 8.11b). Die minimalen Intensitäten der Reflexe deuten auf ein kleines beugendes Volumen der Saatkristalle hin, welches gleichbedeutend mit einem großen Fehler in der Bestimmung der Korngrößen ist. Der Vergleich von tabellierten [41] und ursprünglichen Gitterparametern zeigt (siehe Abbildung 8.11a), dass Letzterer viel größer ist und die SrTiO<sub>3</sub>-Kristallite damit eine geringfügige Abweichung der Zusammensetzung in Richtung der Sr- oder Ti-reichen Seite aufweisen müssen [187]. Die weitere Erhöhung der Temperatur ermöglicht die aufeinanderfolgende Kristallisation verschiedener Phasen, ausgehend von der ursprünglich amorphen Matrix (siehe Abbildungen 8.8a-c), welche zu einem Absenken der Größe der Kristallite führt (siehe Abbildung 8.11b). Die Zunahme des Gitterparameters mit wachsender Temperatur deckt sich nicht mit dem tabellierten Wert der Gitterexpansion (siehe Abbildung 8.11a) [186]. Im Detail entsprechen die rapiden Änderungen des Gitterparameters an den Positionen A, B und C in Abbildung 8.11a der Bildung sekundärer Phasen (siehe Abbildung 8.17c, d und e). Unter der Voraussetzung, dass die Zusammensetzung der finalen SrTiO<sub>3</sub>-Schicht nahezu ideal ist, muss angenommen werden, dass die Gitterausdehnung durch den Abbau der Abweichung der Stöchiometrie bestimmt wird [187]. Im Kontrast hierzu muss die Abweichung der Zusammensetzung beim Durchgang durch die markanten Punkte A, B und C konstant bleiben (siehe Abbildung 8.11a), wenn der Gitterparameter bei der Zunahme der Temperatur anwächst. Im Sinne der Thermodynamik muss davon ausgegangen werden, dass sich die finale

Schicht nicht vollständig im Gleichgewicht befindet, da der Gitterparameter bezüglich der Ofentemperatur unnatürlich niedrig ist.

Bei erhöhten Temperaturen sind zwei verschiedene Prozesse zu diskutieren. Zum einen ist die Mobilität des Sauerstoffes und des Strontiums groß genug, um sich an der Grenzfläche zum Substrat anzureichern (siehe Abbildung 8.14a) und eine circa 100 nm dicke Schicht aus näherungsweise phasenreinem SrTiO<sub>3</sub> am oberen Ende der Schichtstruktur zurückzulassen (siehe Abbildung 8.15). Dazwischen bildet sich eine Mischschicht mit Konzentrationsgradienten des Titans und Siliziums aus. Zum anderen sind sowohl SrTiO<sub>3</sub> als auch SrO bei hohen Temperaturen auf Silizium nicht thermodynamisch stabil [16, 192, 193]. Diesbezüglich kann die Reaktion von überschüssigem Sr mit SiO<sub>2</sub> zur Bildung von SrO führen, welches zusammen mit SrTiO<sub>3</sub> und Si schon bei niedrigen Temperaturen zu SrSiO<sub>3</sub> reagiert [16]. Für das Strontiumoxid ist bekannt, dass die Reaktion mit Silizium an der Grenzfläche zum Substrat bei erhöhten Temperaturen zu erst zur Bildung von Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> und im Anschluss beim weiteren Erhitzen zu SrSiO<sub>3</sub> führt [193]. Weiterhin wird die Oberfläche des Siliziumsubstrates durch Sauerstoff aus der Dünnschicht oxidiert, welches in einer durch TEM und XPS ermittelten Zunahme der Schichtdicke des natürlichen SiO<sub>2</sub> auf knapp 25 nm resultiert. Der zur Oxidation benötigte Sauerstoff stammt möglicherweise auch aus der umgebenden Atmosphäre, da das Wachstum der SiO<sub>2</sub>-Schicht konsistent mit den Vorgaben des grundlegenden Oxidationsmodells von Deal und Grove ist [194]. Abschließend etabliert diffundierendes Silizium aus dem Substrat die neu entstandene Silikatschicht (siehe Abbildung 8.17g). In diesem Bereich zwischen 200 nm und 300 nm unterhalb der Probenoberfläche erreicht das für eine Silikatumgebung spezifische Si 2p XPS-Signal einen homogenen Anteil von 20%. Ober- sowie unterhalb dieses Bereiches nimmt der Silikatanteil in Richtung der SrTiO<sub>3</sub>- und der SiO<sub>2</sub>-Schicht ab (siehe Abbildung 8.15). Trotz der Information zur Zusammensetzung der zusätzlichen Schicht zwischen SrTiO<sub>3</sub> und Si-Substrat ergab eine Phasensuche im ternären System Sr:Si:O in den gängigen Datenbanken für Röntgenpulverdiffraktogramme keine Übereinstimmung mit den sekundären Phasen. Da die Beugungsdaten der Sr-reichen Schichten im Temperaturfenster bis 950 °C keine zusätzlichen kristallinen Phasen zeigen, ist davon auszugehen, dass das zusätzliche Titan das kubische SrTiO<sub>3</sub> auf dem Siliziumsubstrat stabilisiert. Auf Grundlage der thermodynamisch motivierten Reaktion von TiO<sub>2</sub> mit Silizium zu Titansiliziden wird in diesem Zusammenhang das überschüssige Titan nicht im oxidierten Zustand vorliegen [16].

## 9 Diskussion

### 9.1 Redoxreaktion an der Grenzfläche

Die Sauerstoffleerstelle ist in oxidischen Funktionsmaterialien im Allgemeinen der Punktdefekt mit der geringsten Bildungsenthalpie [63, 64] und zentraler Baustein verschiedener Mechanismen, welche das Schalten des elektrischen Widerstandes in Metall|Isolator|Metall-Stapeln beschreiben [8]. Die Reduzierung der in dieser Arbeit untersuchten binären Oxide erfolgt nach den beiden Reaktionsgleichungen



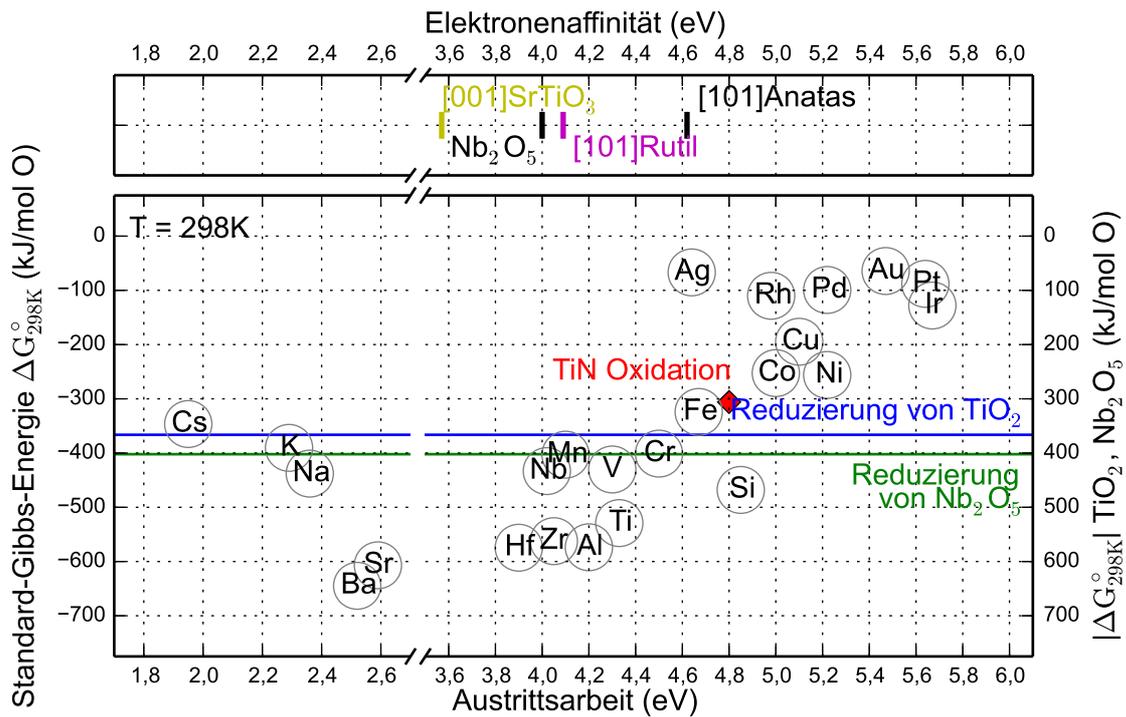
und



Hierbei werden zur Betrachtung des Ausbaues von Sauerstoff in einem einfachen Modell sowohl  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  als auch  $\text{TiO}_2$  jeweils zum Oxid mit der nächstkleineren Oxidationszahl des Niobs respektive Titans reduziert. Die thermodynamische Beschreibung der beiden Reaktionen erfolgt nach Gleichung 3.10 mit der Enthalpie, der Entropie und der freien Gibbs-Energie der beteiligten Edukte und Produkte [23], welche in Tabelle 9.1 zusammengefasst sind. Für die beiden Reaktionsgleichungen ergibt sich nach Gleichung 3.11 bei einer Temperatur von 298,15 K bezogen auf jeweils ein Mol Sauerstoff ( $\frac{1}{2}\text{O}_2$ ) dem Betrag nach eine Änderung der freien Gibbs-Energie  $|\Delta G|$  von 402,19 kJ/mol (Gleichung 9.1) bzw. 366,34 kJ/mol (Gleichung 9.2).

**Tab. 9.1:** Tabellierte thermodynamische Daten für die Edukte und Produkte der Reaktionsgleichungen 9.1 und 9.2 für eine Temperatur  $T = 298,15$  K [23].

Verbindung	Enthalpie $H$ (kJ/mol)	Entropie $S$ (J/(mol·K))	Gibbs-Energie $G$ (kJ/mol)	$ \Delta G $ (kJ/(mol O))
$\text{TiO}_2$ (Anatas)	-866,668	49,948	-448,230	366,340
$\text{Ti}_2\text{O}_3$	-1519,808	78,837	-530,110	
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	-1905,831	136,071	-421,740	402,190
$\text{NbO}_2$	-792,147	53,172	-411,930	



**Abb. 9.1:** Darstellung der Standard-Gibbs-Energien für das stabilste Oxid verschiedener Elemente [23] aufgetragen über der Austrittsarbeit [75] (Auftragung nach [115]). Die beiden horizontalen Linien markieren den Betrag der Änderung der freien Gibbs-Energie für die beiden Reaktionsgleichungen 9.1 (grün) und 9.2 (blau). Die Elektronenaffinitäten für  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [195] sowie die [101]-Anatas-, [101]-Rutil- und die [001]- $\text{SrTiO}_3$ -Oberfläche ( $\text{TiO}_2$ -terminiert) [196] sind im oberen Teil der Grafik als Funktion der Austrittsarbeit dargestellt. Die Standard-Gibbs-Energie für die Oxidation des TiN beträgt  $-305,9 \text{ kJ/mol}$  Sauerstoff [197] und ist als rotes Parallelogramm bei der Austrittsarbeit des TiN [198,199] in der Grafik hervorgehoben.

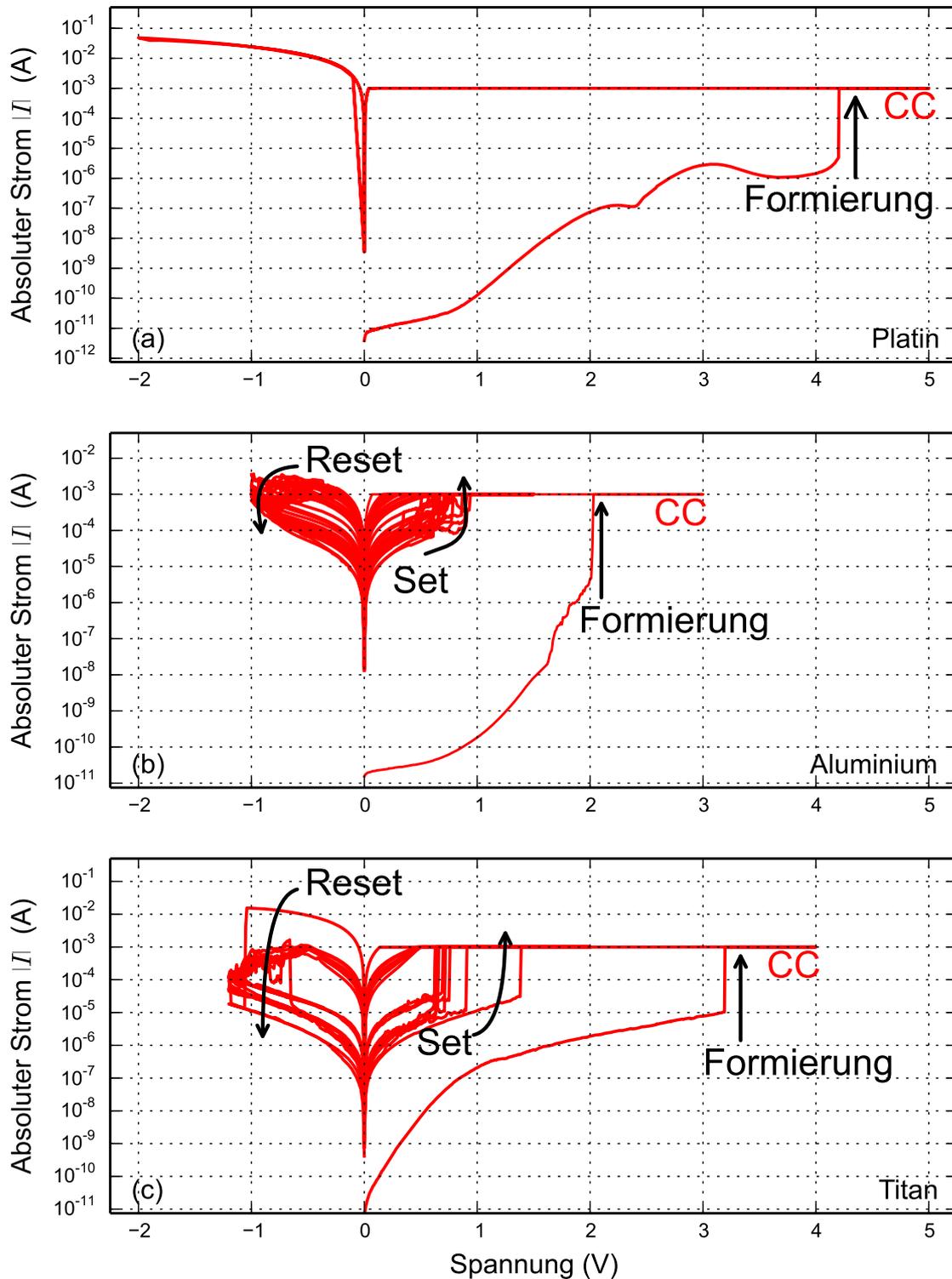
Die Auftragung der Standard-Gibbs-Energien  $\Delta G_{298K}^{\circ}$  für die Oxidation einer Auswahl von Metallen zu den jeweils stabilen Oxiden über der Austrittsarbeit des Metalles [75] in Abbildung 9.1 dient der Bewertung der Redoxreaktivität an der Grenzfläche von Metallen mit einem Oxid [115]. Die Oxidation des Metalles durch die Reduzierung des Oxides ist diesbezüglich thermodynamisch nur zulässig, wenn  $\Delta G_{298K}^{\circ}$  der Oxidationsreaktion kleiner als der negative Betrag  $-|\Delta G_{298K}^{\circ}|$  der Reduzierung des Oxides ist [115]. Betrachtet man in diesem Zusammenhang zum Beispiel die Oxidation des Kaliums, so kann  $\text{TiO}_2$  reduziert werden. Die Reduzierung des  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ist hingegen auf Grundlage dieses Modelles nicht möglich.

Eine zusätzliche Triebkraft für die Oxidation des Metalles im Kontakt mit einem Oxid kann sich auf Grundlage der verschiedenen Fermienergien von Metall und Oxid einstellen. In Abhängigkeit von dem Verhältnis dieser beiden Größen findet im Kontaktfall ein Ladungsträgertransport vom oder in das Oxid statt, welcher zur Angleichung der Fermienergien führt (Gleichgewichtsfall). Das hierbei entstandene interne elektrische Feld fördert entweder die Migration des Sauerstoffanions  $\text{O}^{2-}$  oder des Metallkations  $\text{Me}^{n+}$

zur Grenzfläche und damit die Oxidation des Metalles oder die Einkapselung der Metallelektrode.

Für die untersuchten Oxide  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und  $\text{TiO}_2$  führt diese Art der Bewertung der Triebkraft der Oxidationsreaktion am Beispiel der beiden untersuchten unedlen Metalle Aluminium und Titan nur für die  $\text{TiO}_2$ -Modifikation Anatas zur Migration von  $\text{O}^{2-}$  zum Metall [115]. Die Ergebnisse für die Untersuchung der Zusammensetzung der  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - und  $\text{TiO}_2$ -Dünnschichten in Kontakt mit verschiedenen Metallen mittels EELS und EDX ordnen sich hingegen vortrefflich in den in Abbildung 9.1 skizzierten Zusammenhang ein. Während für die Grenzfläche des Oxides mit Platin (siehe Abbildung 6.12) sowie Gold (siehe Abbildung 7.5) das Verhältnis von Metall und Sauerstoff konstant ist und damit keine Reduzierung des Oxides zu verzeichnen ist, führt die Verwendung von Aluminium (siehe Abbildung 6.15) sowie Titan (siehe Abbildung 6.18) zu einer deutlich erkennbaren Änderung in der Zusammensetzung sowohl vom Oxid als auch vom Metall. Besonders gut darstellen lässt sich die Redoxreaktion an der Grenzfläche von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und Al, da sich Letzteres zum einen bezüglich  $\Delta G_{298\text{K}}^\circ$  unterhalb der Reduzierung von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  einordnet (siehe Abbildung 9.1) und zum anderen die Oxidation des Aluminiums durch den Vergleich der Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff im Aluminiumoxid sowie Titandioxid als selbst limitierend gilt: ( $D_{\text{Al}_2\text{O}_3}^\text{O} \approx 10^{-20} \cdot D_{\text{TiO}_2}^\text{O}$ ) [200,201]. Für das EDX-Profil des Pt| $\text{Nb}_2\text{O}_5$ |Al-Stapels (siehe Abbildung 6.15b) kann auf dieser Grundlage die Sauerstoffbilanz für die Reduktion und die Oxidation aufgestellt werden. Hierzu werden die Sauerstoffanteile im Oxid und Metall integriert und die Differenz von erwartetem sowie gemessenem Sauerstoffanteil im Nioboxid mit dem Oxidanteil innerhalb des Aluminiums verglichen. Für den Sauerstoffverlust im  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und die Zunahme im Al durch die Oxidation ergibt sich eine Übereinstimmung in der Sauerstoffbilanz (siehe Tabelle 9.2). Die Oxidation der Titanelektrode ist hingegen vollständig und kann nicht direkt mit der Reduzierung von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  korreliert werden, da die Oxidation sowohl von der Ti| $\text{Nb}_2\text{O}_5$  als auch der Titanoberfläche ausgeht. Die relative Änderung der O-K-Kantenposition für die EELS-Linienmessung des Platin| $\text{Nb}_2\text{O}_5$ |Al-Stapels ist in der Richtung der Linienmessung positiv (siehe Abbildung 6.14) und entspricht damit der Entwicklung der Position der Ionisationskante bei der Reduzierung von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  zu NbO [167].

Betrachtet man die Strom-Spannungs-Charakteristiken für die drei Deckelektroden Platin (siehe Abbildung 9.2a), Aluminium (siehe Abbildung 9.2b) und Titan (siehe Abbildung 9.2c) stellt sich für alle drei Elektrodenmaterialien nach dem initialen Schritt der Formierung der leitfähige Zustand ein. Während sich die aus Pt,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und Pt bestehende Zelle nicht mehr in den isolierenden Zustand zurücksetzen lässt (siehe Abbildung 9.2a), kann sowohl für die Verwendung von Aluminium- als auch Titanelektroden der leitende oder isolierende Zustand reversibel bipolar eingestellt werden. Die



**Abb. 9.2:** Die Strom-Spannungs-Kennlinien [202] aufgenommen an den Platin| $\text{Nb}_2\text{O}_5$ |Metall-Stapeln (Metall = Platin (a), Aluminium (b) und Titan (c)) zeigen den Übergang in einen niederohmigen Zustand. Während die Rückkehr in den hochohmigen Zustand für die Platindecke­elektrode nicht möglich scheint, ist sowohl für die Aluminium- als auch die Titandecke­elektrode nach der Rückkehr in den hochohmigen Zustand ein reversibler Wechsel zwischen hohem und niedrigem Widerstand in Abhängigkeit vom Vorzeichen der angelegten Spannung zu erkennen.

**Tab. 9.2:** Die Integration des Sauerstoffanteiles anhand der EDX-Daten innerhalb der beiden Schichten  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und Aluminium zur Bildung der Sauerstoffbilanz für die Redoxreaktion an der Grenzfläche der beiden Materialien.

Verbindung Profilbereich	$\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	$\Delta$	$\text{AlO}_x$
5,2 bis 45,1 nm	25,03	29,29	4,26	–
45,1 bis 53,5 nm	–	–	–	4,10

Reaktivität an der Grenzfläche von Metall und Oxid, welche mit der Etablierung von Sauerstoffvakanz in der initialen  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Schicht einhergeht, kann mit der Möglichkeit des reversiblen Schaltens des elektrischen Widerstandes in  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  direkt korreliert werden [34, 172]. Bestätigung findet der Einfluss der Sauerstoffvakanz, wenn die Reduzierung des  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  durch die Verwendung in einem symmetrischen MIM-Stapel mit Platinelektroden unterbunden wird. In diesem Fall kann beim reaktiven Sputtern vom Nb-Target durch eine Änderung des O/Ar-Verhältnisses im Plasma der Sputteranlage eine Reduzierung in Form von unterstöchiometrischem  $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$  erreicht und der elektrische Widerstand erfolgreich bipolar geschaltet werden [35]. Grundlage für das erfolgreiche Schalten des elektrischen Widerstandes muss daher zum einen die Verfügbarkeit einer stabilen und im Vergleich reduzierten Phase im Phasendiagramm sein, welche außerdem eine höhere Leitfähigkeit aufweist (siehe Abbildung 2.4) und zum anderen die Anwesenheit mobiler Punktdefekte, z.B. Sauerstoffvakanz, welche innerhalb der Formierung einen leitfähigen Pfad bilden oder im Schaltprozess an der Grenzfläche reversibel die Barrierenhöhe beeinflussen können.

Bei der Verwendung von gesputtertem  $\text{TiO}_2$  in MIM-Stapeln mit symmetrischen TiN-Elektroden wird von der Anwesenheit einer asymmetrisch auftretenden Titanoxinitridschicht berichtet, welche für das Schalten des elektrischen Widerstandes sorgt und mittels Elektronenenergieverlustspektroskopie und HRTEM-Abbildungen mit einer Dicke von circa 5 nm detektiert wurde [173]. Der Vergleich der Standard-Gibbs-Energie für die  $\text{TiO}_2$ -Reduktion [23] sowie die TiN-Oxidation [203] (siehe Abbildung 9.1) zeigt, dass die Oxidation des TiN mit  $\Delta G_{298\text{K}}^\circ = -305,9 \text{ kJ/mol}$  Sauerstoff bei Raumtemperatur zwar freiwillig abläuft, eine Redoxreaktion an der Grenzfläche entsprechend des Modelles [115] hingegen nicht zu erwarten ist, da sich die Oxidation des TiN oberhalb des negativen Betrages  $-|\Delta G_{298\text{K}}^\circ|$  für die Reduzierung von  $\text{TiO}_2$  befindet. Zusätzlich wird die TiN-Oxidation zum einen durch den mehrstufigen Oxidationsprozess behindert [203] und zum anderen kann frei werdender Stickstoff nicht durch die  $\text{TiO}_2$ -Schicht an die Atmosphäre abgegeben werden. Die kinetisch als auch thermodynamisch unterbundene Oxidation des TiN via  $\text{TiO}_2$ -Reduzierung wird durch die Ergebnisse der EELS-Linienmessungen über die TiN| $\text{TiO}_2$ -Grenzfläche hinweg bestätigt (siehe Abbil-

dung 7.7). In nur zwei Elektronenenergieverlustspektren sind hierbei sowohl signifikante N-K- als auch O-K-Signalanteile zu verzeichnen und die Dicke der Mischschicht muss somit in der Größenordnung der Schrittweite der Linienmessung (0,4 nm) abgeschätzt werden. Mit einer  $\text{TiO}_x\text{N}_{1-x}$ -Schichtdicke von weniger als 10 % der nach [173] aktiven Oxinitridmischschicht kann das Schalten des elektrischen Widerstandes für die untersuchten  $\text{TiN}|\text{TiO}_2|\text{Au}$ -Stapel nicht mit einer ausgeprägten  $\text{TiO}_x\text{N}_{1-x}$ -Schicht korreliert werden. Es lässt sich daher schlussfolgern, dass im Gegensatz zur Referenz [173] die zur Herstellung verwendete Atomlagenabscheidung nicht zur Ausbildung einer  $\text{TiO}_x\text{N}_{1-x}$ -Mischschicht führt, welche mutmaßlich auf den in der Referenz verwendeten  $\text{TiO}_2$ -Sputterprozess zurückzuführen ist. Weiterhin ist das Verhältnis der Intensitäten der Ti-L- und O-K-Ionisationskanten über die  $\text{TiO}_2$ -Schicht hinweg konstant (siehe Abbildung 7.5) und zeigt damit keine Änderung der Stöchiometrie bezüglich einer Reduzierung durch das Titanitrid. Im Vergleich zur  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Schicht mit den beiden reaktiven Elektroden ist für die  $\text{TiO}_2$ -Stapel kein signifikanter Anteil von Sauerstoffvakanz zur Erklärung des Widerstandsschaltens festzustellen [204]. In der Literatur wird für diesen Fall auf die Bildung eines Filamentes auf der Grundlage der Umverteilung statistisch verteilter Sauerstoffvakanz im elektrischen Feld hingewiesen [205]. Mittels Elektronenmikroskopie konnte für die Struktur des reduzierten  $\text{TiO}_2$  innerhalb des leitfähigen Filamentes eine Magnéli-Phase ( $n = 4$  oder  $5$ ) nachgewiesen werden [205], welche metallisches Leitverhalten zeigt (Vergleich Abbildung 2.4). Aufgrund der abschließlichen Untersuchung von  $\text{TiN}|\text{TiO}_2|\text{Au}$ -Stapeln im Ausgangszustand kann die Anwendbarkeit dieses Modelles nicht vollkommen ausgeschlossen werden. Für eine Änderung der Elektrodenkonfiguration der Metall| $\text{TiO}_2$ |Metall-Stapel fügen sich die veröffentlichten Ergebnisse hingegen gut in die Abbildung 9.1 ein [206, 207]. Beispielsweise wird das Schalten des elektrischen Widerstandes bei Verwendung von Aluminium und Platin auf der Grundlage mobiler Sauerstoffanionen durch die Redoxreaktion an der Al| $\text{TiO}_2$ -Grenzfläche und den Aufbau eines leitfähigen Filamentes während der Formierung beschrieben [206]. Die Grenzfläche aus  $\text{TiO}_2$  und Titan führt im Einklang mit Abbildung 9.1 zur Ausbildung einer Schicht aus reduziertem  $\text{TiO}_x$  ( $x < 2$ ), welche im Rahmen der Formierung maßgeblich zur Bildung des leitfähigen Pfades beiträgt [207].

## 9.2 Strukturelle Einflüsse an der Grenzfläche

Im Gegensatz zur Stöchiometrie der  $\text{TiO}_2$ -Schicht konnte mittels Röntgenbeugungsexperimenten ein struktureller Einfluss der TiN-Elektrode gezeigt werden [208]. Bestätigung finden die Ergebnisse durch Röntgenbeugungsexperimente an  $\text{TiO}_2$ , welches durch Atomlagenabscheidung mit  $\text{Cp} \cdot \text{Ti}(\text{OMe})$  und Ozon im Temperaturbereich von  $235^\circ\text{C}$  bis  $350^\circ\text{C}$  hergestellt wurde [46]. Während die Rutilmodifikation auf Rutheniu-

**Tab. 9.3:** Zusammenfassung der Gitterfehlpassung  $f$  der Anatas- sowie Rutilmodifikation des  $\text{TiO}_2$  (Film) auf TiN (Substrat) für die verschiedenen kristallographischen Richtungen für jeweils einzelne Elementarzellen. Ausnahmen bilden: \* 2x TiN und \*\* 2x Rutil.

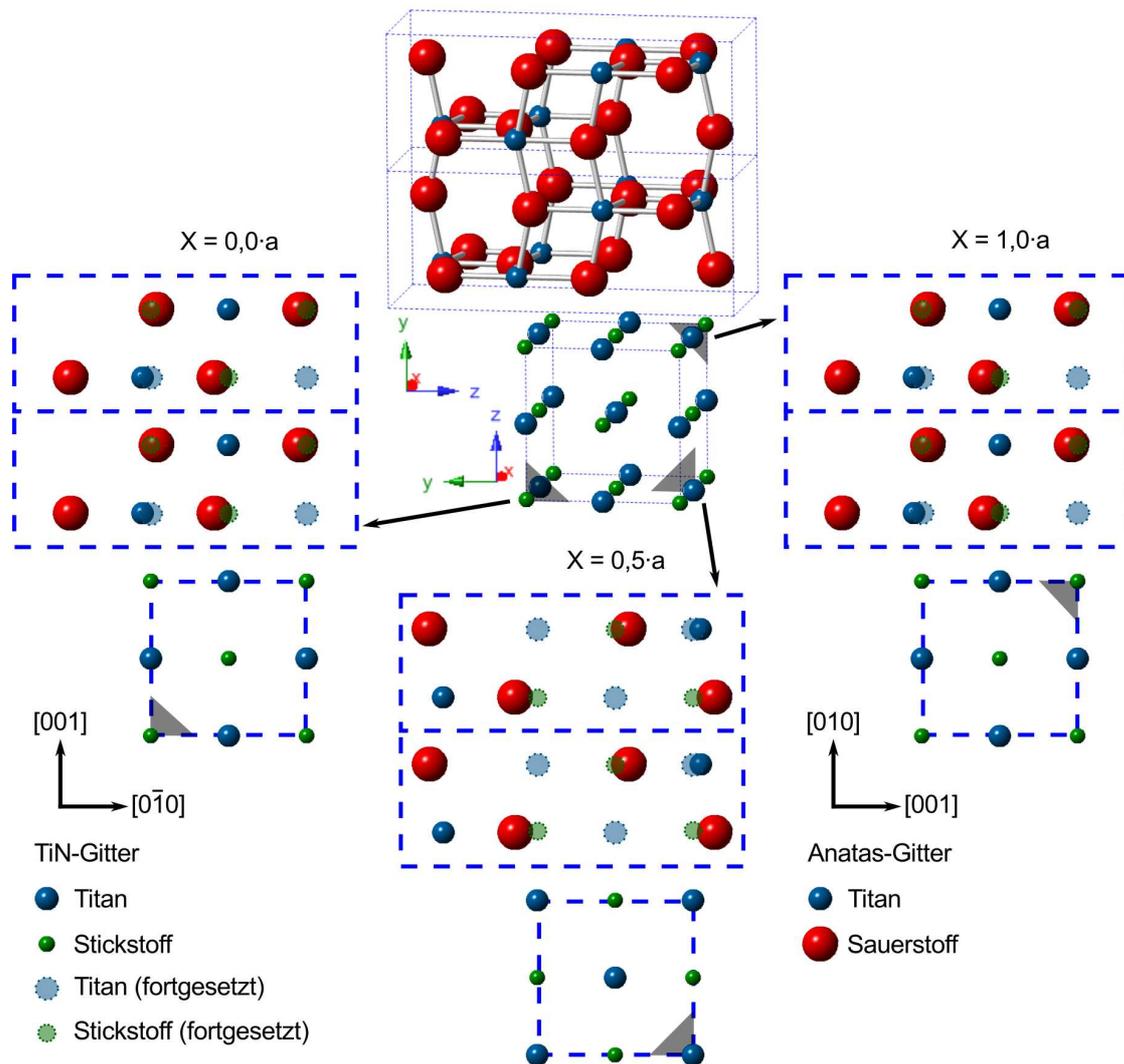
Richtung	Gitterfehlpassung $f$ (%)	
	Anatas	Rutil
100	12,434	-7,846
010	12,434	-7,846
001	-10,076*	-28,460** 43,079

moxid aufwächst, kristallisiert Anatas auf Titanitrid. Mit den hier dargelegten TEM-Untersuchungen an der Grenzfläche von TiN und  $\text{TiO}_2$  geht diese Arbeit einen Schritt weiter, um den Einfluss des TiN auf die Struktur des  $\text{TiO}_2$  aufzuklären. Grundlage für den strukturellen Einfluss der Grenzfläche ist zum einen die Gitterfehlpassung  $f$  (siehe Gleichung 3.16) zwischen der kubischen TiN-Struktur ( $a = 4,24 \text{ \AA}$  [174]) und den tetragonalen  $\text{TiO}_2$ -Modifikationen des Anatas ( $a = 3,771 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,430 \text{ \AA}$  [42]) sowie des Rutils ( $a = 4,601 \text{ \AA}$ ,  $c = 2,963 \text{ \AA}$  [43]) in die verschiedenen Kristallrichtungen (siehe Tabelle 9.3). Zum anderen spielen die Position der Atome in der Elementarzelle der untersuchten Strukturen eine wesentliche Rolle (siehe Abbildung 9.3).

Die Orientierung der Kristallstruktur des TiN im Vergleich zur Oberflächennormalen lässt eine Schichtdickenabhängigkeit erkennen. Während das TiN an der Grenzfläche zum Siliziumsubstrat ohne Vorzugsorientierung kristallisiert (siehe Abbildung 7.9b), sind für eine Schichtdicke von knapp 250 nm nahe der TiN| $\text{TiO}_2$ -Grenzfläche die (001)-Netzebenen, welche sich durch die niedrigste Oberflächenenergie aller TiN-Netzebenen auszeichnen [175, 209], parallel zur Oberfläche ausgerichtet (siehe Abbildung 7.11b). Diese Ergebnisse ordnen sich sehr gut in die aus der Literatur bekannten Sachverhalte ein, welche die Abhängigkeit der Vorzugsorientierung von der TiN-Schichtdicke berichten [210]:

$$d_{\text{amorph}} < d_{\text{kristallin}} < d_{001} < d_{011} < d_{111}. \quad (9.3)$$

Die für die Umwandlung zwischen den Orientierungen charakteristischen TiN-Dicken sind nicht absolut bestimmbar, da die Betrachtung auf Grundlage der isostrukturellen Verbindung TiC und unter Ausklammern der Defekte im Kristallgitter erfolgt [210]. Außerdem wird die bevorzugte Orientierung durch das Titan- zu Stickstoff-Flussverhältnis bestimmt [209, 210], welches für die in dieser Arbeit genutzten reaktiven Kathodenzerstäubung vom metallischen Titantarget nicht unmittelbar erfassbar ist. Das chemische Potential  $\mu$  der Titanatome auf spezifischen TiN-Oberflächen ist in Folge des Einflusses des Anteiles ankommender Stickstoffatome ein entscheidender Parameter für



**Abb. 9.3:** Modell der Grenzfläche von Titannitrid und Anatas. Dargestellt ist der Übergang vom TiN- zum Anatas-Gitter für drei Schnitte entlang der  $[100]$ -Richtung der beiden Elementarzellen. Die Anordnung in der  $[0\bar{1}0]$ -Richtung des TiN und der  $[001]$ -Richtung des Anatas erfolgt über die Position der Titanatome innerhalb des TiN-Gitters, für die die relativen Koordinaten  $Y = -0.5 \cdot b$  gelten.

die Ausbildung der  $(001)$ - bzw.  $(111)$ -Orientierung. Da für große Gehalte an atomarem Stickstoff gilt  $\mu_{\text{TiN},001} < \mu_{\text{TiN},111}$ , wachsen bevorzugt  $(001)$ -Ebenen parallel zur Oberfläche [175]. Der Einfluss der *strain*-Energie, welche mit wachsender Schichtdicke die Oberflächenenergie überwiegt und ursprünglich zur Erklärung des Überganges von  $(001)$ - zur  $(111)$ -Orientierung herangezogen wurde [211, 212], wird in dieser Betrachtung ausgeschlossen [175]. Diese Überlegung deckt sich insofern mit den experimentellen Ergebnissen, als dass durch die hohe Substrattemperatur von  $400^\circ\text{C}$  der Stress innerhalb der TiN-Schicht beim Wachstum minimiert wurde.

Auf der  $(001)$ -TiN-Oberfläche wächst das kristalline TiO<sub>2</sub> bei  $250^\circ\text{C}$  mittels Atomlagenabscheidung ausschließlich in der Anatasmodifikation (siehe Abbildung 7.10b). Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zum binären Ti-O-Phasendiagramm (siehe Ab-

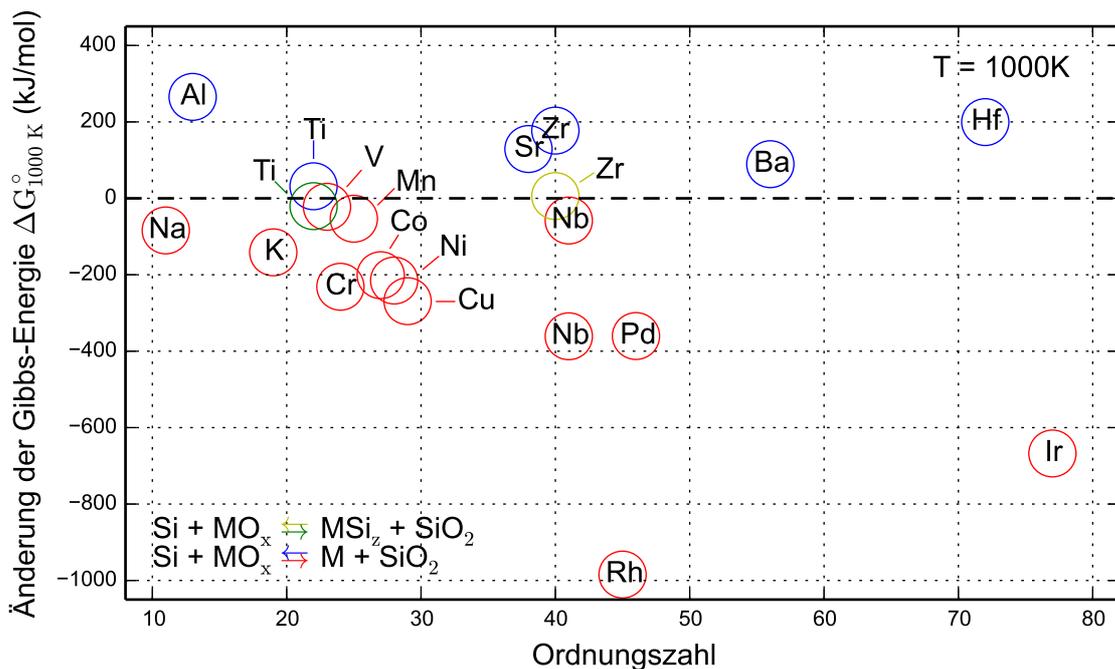
bildung 2.2b), welches die Rutilmodifikation als Gleichgewichtsphase aufzeigt und bei Temperaturen im Bereich von 250 °C ein Phasengemisch aus Anatas und Rutil vor-  
 sieht. Allerdings berichtet auch die Literatur von der Stabilisierung der Anatasphase  
 für Kristallitgrößen von  $d < 11$  nm, was die Konkurrenz zwischen Oberflächen- und  
 Bildungsenergie verdeutlicht [44]. Weiterhin geht die Umwandlung der Anatas- zur Ru-  
 tilmodifikation bevorzugt von den (1 1 2)-Zwillings Ebenen des Anatas aus, da sich die  
 strukturellen Elemente dieser Ebene mit denen der Rutilstruktur gleichen [213]. Da der  
 Einfluss der Kristallitgröße für die vorliegenden kristallinen Schichten ausgeschlossen  
 werden kann, muss die Orientierung der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche die entscheidende Einfluss-  
 größe sein. Für das Bereichsbeugungsmuster der Grenzfläche zeigt sich, dass in der  
 Ebene senkrecht zur Grenzfläche die (1 0 0)-TiN- sowie die (0 0 1)- und (1 0 0)-Anatas-  
 Netzebenen über eine Schichtdicke von knapp 100 nm parallel zueinander angeordnet  
 sind (siehe Abbildung 7.14) und die Intensität der 400-Reflexe des TiN in dieser Rich-  
 tung im Dunkelfeldbild zu einer messbaren Intensitätsverteilung im  $\text{TiO}_2$  führen (siehe  
 Abbildung 7.13). Das Modell der TiN| $\text{TiO}_2$ -Grenzfläche zeigt in Abbildung 9.3 dies-  
 bezüglich die Positionen der Ti- und O-Atome im Anatasgitter im Vergleich zu den  
 Ti- und N-Atomen in einem fortgeführten TiN-Gitter. Zur Anpassung der Atomab-  
 stände müssen die Titanatome im Mittel um  $0,0336 \cdot c$  und die Sauerstoffatome im  
 Mittel um  $0,0617 \cdot c$  in [0 0 1]-Richtung der Anatasstruktur verschoben werden. Wie  
 schon mittels EELS dargestellt (siehe Abbildung 7.7), bestätigen punktuelle EDX-  
 Messungen die Abwesenheit einer  $\text{TiN}_x\text{O}_{1-x}$ -Mischschicht, welche sich in Anteilen von  
 TiN-Kristalliten äußern könnte. Durch die Nanostrahlbeugung konnte nicht nur die Ori-  
 entierung der (0 0 1)-Ebenen des TiN parallel zur Grenzfläche bestätigt, sondern auch  
 die Ausrichtung von der (0 1 0)  $\text{TiO}_2$ -Netzebene ([1 0 0]- oder [0 0 1]-Zonenachse) par-  
 allel zur Grenzfläche und damit auch zur TiN-(0 0 1)-Ebene ([1 0 0]-Einstrahlrichtung)  
 gezeigt werden. Die (0 0 1)-Vorzugsorientierung stabilisiert somit nicht nur die Anatas-  
 gegenüber der Rutilmodifikation, sondern bedingt auch eine Orientierungsbeziehung  
 zwischen TiN und  $\text{TiO}_2$  an der Grenzfläche, welche sich wie folgt bezüglich der TiN-  
 und  $\text{TiO}_2$ -Netzebenen

$$(0 \bar{1} 0)_{\text{TiN}} \parallel (\bar{1} 0 0)_{\text{TiO}_2} \parallel (0 0 1)_{\text{TiO}_2} \quad (9.4)$$

als auch der Strahlorientierungen

$$[1 0 0]_{\text{TiN}} \parallel [0 0 1]_{\text{TiO}_2} \parallel [1 0 0]_{\text{TiO}_2} \quad (9.5)$$

beschreiben lässt (siehe Abbildung 9.3). Demzufolge liegt die (0 1 0)-Oberfläche des  
 Anatas der Stabilisierung dieser Modifikation bei 250 °C zugrunde.



**Abb. 9.4:** Darstellung der freien Gibbs-Energie für die verschiedenen Reaktionen binärer Oxide mit Silizium bei einer Temperatur von 1000 K [16] als Funktion der Ordnungszahl der Elemente. Die Farbe der Umrandung der Elemente stellt die Beziehung zu den zwei Richtungen der beiden möglichen Reaktionsgleichungen 3.13 und 3.14 her.

### 9.3 Stabilität von Oxiden auf Silizium

Durch die ermittelte Zusammensetzung der untersuchten  $\text{SrTiO}_3$ -Schichten müssen bezüglich des quasibinären Phasendiagrammes  $\text{SrO-TiO}_2$  (siehe Abbildung 2.2a) zum einen die Bildung von RP-Phasen ( $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ ) für die strontiumreichen (EBE) und zum anderen  $\text{TiO}_2$ -Ausscheidungen für die strontiumarmen (RF SP) Schichten begleitend zur Kristallisation des kubischen  $\text{SrTiO}_3$  erwartet werden. Die Ergebnisse der *in-situ*-Röntgenbeugungsexperimente am Synchrotron zeigen für beide Probenotypen nicht die erwarteten zusätzlichen Phasen. Dieses ist entweder darauf zurückzuführen, dass sowohl die RP- als auch die  $\text{TiO}_2$ -Phasen röntgenamorph vorliegen oder durch die Grenzfläche zum Silizium zusätzliche Prozesse das Gleichgewicht bezüglich des  $\text{SrO-TiO}_2$ -Phasendiagrammes dominieren.

Zur Bewertung der Reaktivität von Oxiden mit Silizium betrachtet man im einfachsten Fall die Reaktionen von einem binären Metalloxid mit Silizium. Dabei führt die Reaktion zur Oxidation des Siliziums durch die Reduzierung des Metalloxides. Das Metall liegt nun entweder elementar (siehe Gleichung 3.13) oder nach Reaktion mit Silizium als Silizid vor (siehe Gleichung 3.14). Die Änderung der Gibbs-Energie  $\Delta G$  im Sinne der Differenz von Produkten und Edukten bestimmt die Richtung, in welche die Reaktion freiwillig abläuft. Für ein negatives  $\Delta G$  liegt das Gleichgewicht auf Seiten der Reaktionsprodukte und das binäre Metalloxid wird reduziert. Ist hingegen die

Differenz der Gibbs-Energien positiv, so befindet sich das Gleichgewicht auf der Seite der Edukte, welches gleichbedeutend mit einem stabilen Metalloxid auf Silizium ist. In Abbildung 9.4 ist die Änderung der Gibbs-Energie  $\Delta G_{1000\text{K}}^\circ$  bei einer Temperatur von 1000 K für die Reaktion verschiedener Metalloxide mit Silizium zu Metall als auch Metallsilizid [16] als Funktion der Austrittsarbeiten [75] der einzelnen Metalle dargestellt. Existieren für ein Metall mehrere binäre Oxide, zeigt Abbildung 9.4  $\Delta G_{1000\text{K}}^\circ$  für das in Darstellung 9.1 verwendete stabilste binäre Oxid. Für  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und  $\text{NbO}_2$  erkennt man, dass diese in Anwesenheit von Silizium zu elementarem Niob reduziert werden. Die Bildung von Niobsiliziden wird in der Literatur nicht bestätigt [16]. Am Beispiel des  $\text{TiO}_2$  ist zu erkennen, dass zwar die Reduzierung zu Titan energetisch unvorteilhaft ist, die Reaktion zu  $\text{TiSi}_2$  hingegen in geringem Maße freiwillig abläuft. Für die Betrachtung ternärer Oxide lässt sich am Beispiel  $\text{SrTiO}_3$  feststellen, dass sich das Gleichgewicht der Reaktion (siehe Gleichung 3.15) bei 1000 K geringfügig auf der Seite des Strontiumsilikates befindet [16].

Das XPS-Tiefenprofil der strontiumreichen Proben zeigt im Zustand nach der Temperaturbehandlung eine Entmischung in eine  $\text{SrSiO}_3$ - und eine  $\text{SrTiO}_3$ -Schicht auf einem Siliziumdioxid, dessen Schichtdicke auf circa 25 nm angewachsen ist (siehe Abbildung 8.15). Sowohl bezogen auf die Bildung von  $\text{SrSiO}_3$  als auch auf die Zunahme der Dicke des  $\text{SiO}_2$  muss von einer Reaktion zwischen der strontiumreichen Schicht und dem Siliziumsubstrat ausgegangen werden, welche die Ausscheidung von Ruddlesden-Popper-Phasen entsprechend des Phasendiagrammes unterbindet. Naheliegender sind hierbei die Reaktionen von Strontium und  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{SrSiO}_3$  [193] sowie von  $\text{SrTiO}_3$  und Silizium zu  $\text{SrSiO}_3$  [16, 192] (siehe Gleichung 3.15), wobei das binäre Oxid  $\text{SrO}$  durch die Oxidation des Siliziums auch zu Strontium reduziert werden kann [16] und damit zum beobachteten  $\text{SiO}_2$ -Schichtwachstum beiträgt. Die Zunahme der Schichtdicke des  $\text{SiO}_2$  ist zusätzlich durch die thermische Oxidation des Substrates mit Sauerstoff aus der Oxidschicht respektive der Atmosphäre zu erklären [194]. Gekennzeichnet ist dieser Prozess durch die Diffusion der Sauerstoffanionen im Oxid in Richtung der Grenzfläche, welche die Migration des Strontiums in diese Richtung unterstützt. Das wechselnde Auftauchen und Verschwinden von Sekundärphasen während der *in-situ*-Röntgenbeugungsexperimente weist auf die Bildung von Strontiumsilikat hin, da die Reaktion von Silizium mit Strontiumoxid zu  $\text{SrSiO}_3$  in wenigstens zwei Schritten abläuft [193].

Die strontiumarme Probe verhält sich bezogen auf die Schichtdickenzunahme der Siliziumoxidschicht nur bei der Wärmebehandlung bis 950 °C vergleichbar zu den strontiumreichen Filmen. Entgegen der erwarteten Reaktion des  $\text{SrTiO}_3$  mit Silizium zu  $\text{SrSiO}_3$  und  $\text{TiSi}_2$  (siehe Gleichung 3.15) [16] zeigen weder die *in-situ*-Röntgenbeugungsmuster noch der TEM-Querschnitt und das XPS-Tiefenprofil nach Ende der Behandlung bei

Temperaturen oberhalb von 1000 K zusätzliche kristalline Phasen oder Schichten. Da auch das  $\text{TiO}_2$  mit Si zu  $\text{TiSi}_2$  reagiert (siehe Abbildung 9.4), kann im Ausgangszustand das überschüssige Titan in der RF SP-Probe nicht oxidiert vorliegen. Weiterhin muss die Verteilung so fein sein, dass die Kristallisation des Titans verhindert wird. Unter Berücksichtigung des binären Si-Ti-Phasendiagrammes [214], welches für kleine Titan-konzentrationen die Anwesenheit von Si und  $\text{Si}_2\text{Ti}$  vorsieht, lässt sich schlussfolgern, dass Titan in der  $\text{SrTiO}_3$ -Schicht verbleibt und nicht ins Siliziumsubstrat diffundiert.

## 10 Zusammenfassung

Grenzflächen haben das Potential, die Defektchemie sowie die Kristallstruktur eines Oxides und damit die Funktionalität eines Bauteiles zu beeinflussen. Dies zeigt die vorliegende Arbeit mittels röntgenographischer Methoden sowie der Transmissionselektronenmikroskopie anhand drei unterschiedlicher Typen: der Metall|Oxid-, der Metallnitrid|Oxid- und der Halbleiter|Oxid-Grenzfläche.

Während die Dünnschichtstapel bestehend aus Metall|Oxid|Metall sowie Metallnitrid|Oxid|Metall erfolgreich das Schalten des elektrischen Widerstandes zeigen, deutet die Untersuchung mit dem Transmissionselektronenmikroskop auf unterschiedliche Mechanismen hin. An der Grenzfläche aus unedlem Metall und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  stellt sich nach der Präparation des Stapels ein Sauerstoffleerstellengradient innerhalb des Oxides ein, welcher auf eine Redoxreaktion an der gemeinsamen Grenzfläche hinweist und zur Schaltbarkeit des elektrischen Widerstandes führt. An der Metallnitrid| $\text{TiO}_2$ -Grenzfläche bildet sich hingegen keine Abweichung der Stöchiometrie des  $\text{TiO}_2$  aus. Die Sauerstoffleerstelle als mobiler Punktdefekt erscheint daher nicht die Grundlage für den Mechanismus des Widerstandsschaltens in  $\text{TiN}|\text{TiO}_2|\text{Au}$ -Stapeln zu bilden. Durch die Abwesenheit der Titanoxinitridschicht muss diese zur Erklärung des Schaltens des elektrischen Widerstandes ausgeschlossen werden. Mit dem Mittel der lokalen elektronenmikroskopischen Untersuchung ist damit für die  $\text{TiO}_2$ -Stapel im Ausgangszustand keine Aussage zum Schaltmechanismus ableitbar.

Die strukturelle Betrachtung der  $\text{TiN}|\text{TiO}_2$ -Grenzfläche zeigt für die Atomlagenabscheidung von  $\text{TiO}_2$  auf  $\text{TiN}$  bei einer Substrattemperatur von  $250\text{ }^\circ\text{C}$  eine Stabilisierung der Anatasmodifikation gegenüber der thermodynamisch stabilen Rutilmodifikation. Das Aufwachsen des  $\text{TiO}_2$  erfolgt dabei ab einer bestimmten  $\text{TiN}$ -Schichtdicke mit zwei festen Orientierungsbeziehungen zum  $\text{TiN}$ -Substrat.

Für die Stabilität der Grenzfläche aus einem ternären Oxid und Silizium zeigt sich, dass die Stöchiometrieabweichung des  $\text{SrTiO}_3$  die Reaktivität der Grenzfläche bestimmt. Während die Sr-reichen  $\text{SrTiO}_3$ -Schichten sich im Temperaturfenster von  $200\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $950\text{ }^\circ\text{C}$  durch Bildung von Sekundärphasen auszeichnen, kristallisiert in der Ti-reichen  $\text{SrTiO}_3$ -Schicht ausschließlich die kubische  $\text{SrTiO}_3$ -Phase. Der Grad der Unordnung der Schichtabscheidung beeinflusst hierbei entscheidend die Einsatztemperatur der  $\text{SrTiO}_3$ -Kristallisation.



# Abkürzungen und Formelzeichen

## Abkürzungen

CECOR	Korrektor für die sphärische Abberation im Beleuchtungssystem
CM	<i>Condensor minilense</i> (Kondensorminilense)
CMOS	<i>Complementary metal-oxide-semiconductor</i> (sich ergänzender Metall-Oxid-Halbleiter)
DTSA II	<i>DeskTop Spektrum Analyzer II</i> (Arbeitsplatzanalysesoftware für EDX-Spektren)
EBE	<i>Electron beam evaporated</i> (elektronenstrahlverdampft)
EDX	<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> (energiedispersive Röntgenspektroskopie)
EELS	<i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i> (Elektronenenergieverlustspektroskopie)
FEG	<i>Field Emission Gun</i> (Feldeffektmissionskanone)
GIXRD	<i>grazing incidence X-ray diffraction</i> (Röntgenbeugung im streifenden Einfall)
GOF	<i>Goodness of Fit</i> Güteparameter der Rietveld-Anpassung mittel der Topas-Software
GPC	<i>growth-per-cycle</i> (Schichtwachstum pro Zyklus)
HEMT	<i>high-electron-mobility transistor</i> (Transistor mit hoher Elektronenbeweglichkeit)
MIM	<i>Metal-Insulator-Metall</i> (Metall-Isolator-Metall)
OL	<i>Objective lense</i> (Objektivlinse)
RF SP	<i>Radio frequency sputtered</i> (magnetrongesputtert)
SE	spektroskopische Ellipsometrie
STEM	Transmissionselektronenmikroskop im Rastermodus
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
XRF	<i>X-ray fluorescence spectroscopy</i> (wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzspektroskopie)
XRR	<i>X-ray reflectometry</i> (Röntgenreflektometrie)
ZLP	<i>Zero Loss Peak</i> (Nullverlustpeak)

## Formelzeichen

$1/X$	allgemeine Bezeichnung für den Verlauf der Untergrundintensität bei geringen Beugungswinkeln
5C, 7C, 8C	Einstellung des Spots des Primärelektronenstrahles im STEM
$a$	Abstand zwischen zwei benachbarten Haftstellen im Oxid
$a$	mittlerer Abstand zwischen zwei Sprungpositionen (Ionische Leitung)
$a_0$	kubischer Gitterparameter
$a_0(f)$	kubischer Gitterparameter der Dünnschicht
$a_0(s)$	kubischer Gitterparameter des Substrates
$A$	Absorption der Röntgenstrahlung in der Probe
$A$	atomare Masse
$A$	Fläche unter einem Röntgenreflex
$A^*$	effektive Richardson-Konstante
a, b, c	Wyckoff-Position
a	Gitterparameter in 100-Richtung ( $\text{\AA}$ )
b	Gitterparameter in 010-Richtung ( $\text{\AA}$ )
c	Gitterparameter in 001-Richtung ( $\text{\AA}$ )
$A, a, b, r$	Anpassungsvariablen für die Untergrundfunktion des Elektronenenergieverlustspektrums
AKF	Absorptionskorrekturfaktor
$C_A$	atomarer Anteil eines Elementes $A$
$(C_A/C_B)_{\text{std}}$	Zusammensetzung eines Referenzmaterials
$d$	Kristallitgröße
$d$	Netzebenenabstand
$d$	Schichtdicke
$d_0$	maximale Schichtdicke auf dem Substrat (Verdampfung)
$D_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{O}}$	Diffusionskoeffizient für Sauerstoff in Aluminiumoxid
$D_{\text{TiO}_2}^{\text{O}}$	Diffusionskoeffizient für Sauerstoff in Titandioxid
$E$	elektrisches Feld
$E$	Energieverlust
$E_0$	kinetische Energie der Elektronen im Primärstrahl
$E_A$	Elektronenaffinität
$E_B$	Energiebarriere für die Ladungsträger
$E_F$	Fermienergie
$E_{\text{Filter}}$	Position des $\Omega$ -Filters

$E_{\text{Kante,disp.}}$	dispersionskorrigierte Kantenposition
$E_{\text{Kante,exp.}}$	experimentelle Ionisationskantenposition im Elektronenenergieverlustspektrum
$E_{\text{Kante,ref.}}$	Literaturwert für die Position einer EELS-Ionisationskante
$E_L$	Energie der Leitungsbandunterkante
$E_m$	mittlerer Elektronenenergieverlust
$E_T$	Energiedifferenz zwischen Haftstellenniveau und der Leitungsbandunterkante
$E_T$	thermische Aktivierungsenergie (Hopping-Mechanismus)
$E_V$	Energie der Valenzbandoberkante
$f$	Gitterfehlانpassung
$f_0$	atomarer Streufaktor
$f_i$	atomarer Anteil eines Elementes $i$ in der Probe
$f_j$	Atomformfaktor
$f'$	Realteil der Korrekturen des Atomformfaktors
$f''$	Imaginärteil der Korrekturen des Atomformfaktors
$F$	relativistischer Korrekturfaktor
$F_1$	Faktor 1 für die Primärstrahlkonvergenzkorrektur
$F_2$	Faktor 2 für die Primärstrahlkonvergenzkorrektur
$F(hkl)$	Strukturfaktor für die Gesamtheit der $hkl$ Netzebenen
$F_{hkl}^j$	Strukturfaktor einer $hkl$ Netzebenenschar einer kristallinen Phase $j$
$G$	freie Enthalpie/Gibbs-Energie
$h$	minimaler Abstand zwischen Quelle und Substrat (Verdampfung)
$h, k, l$	Millersche Indizes zur Beschreibung verschiedener Netzebenen eines Kristalles
$hx, ky, lz$	Position eines Atoms innerhalb einer Elementarzelle
$H$	Bildungsenergie (beispielsweise eines Defektes)
$\Delta H_{298K}^0$	Standardbildungsenthalpie
$I$	winkelabhängige Intensität eines Beugungsexperimentes
$I_0$	Intensität im Nullverlustpeak
$I_A$	Intensität der charakteristischen Linie eines Elementes $A$
$I_b$	Intensität des Untergrundes in Abhängigkeit vom Beugungswinkel
$I_B$	Untergrund des Elektronenenergieverlustspektrumes
$I_k(\alpha, \beta, \Delta)$	integrale Intensität einer Ionisationskante ohne Entfaltung in einem definierten Energieverlustbereich nach Korrektur der Primärstrahlkonvergenz
$I_k$	Intensität innerhalb einer Ionisationskante
$I_k^1$	Intensität in einer Ionisationskante ausschließlich dargestellt

	durch Einfachstreuergebnisse
$I_l(\beta, \Delta)$	integrale Intensität im niedrigen Energieverlustbereich in Abhängigkeit von der Spektrometereintrittsblende ( $\beta$ ) sowie dem ausgewählten Energiebereich
$I_t$	Intensität im niedrigen Elektronenenergieverlustbereich (ohne ZLP)
$I_x$	Intensität innerhalb einer charakteristischen Röntgenlinie
$J$	Stromdichte
$j_k(v)$	Fouriertransformation von $J_k(E)$
$J_k(E)$	experimentelles Spektrum einer Ionisationskante
$j_l(v)$	Fouriertransformation von $J_l(E)$
$J_l(E)$	Intensitätsverteilung im niedrigen Elektronenenergieverlustbereich (inkl. ZLP)
$K$	Anpassungsvariable für die Bestimmung der Bremsstrahlungsphotonenanzahl
$k^1(v)$	Fouriertransformation von $K^1$
$k_A$	Sensitivitätsfaktor zur Umrechnung der charakteristischen Röntgenintensität $I_A$ in den atomaren Anteil $C_A$ eines Elementes $A$
$k_{AB}$	Cliff-Lorimer-Faktor als Quotient zweier Sensitivitätsfaktoren $k_A$
$K^1$	ideale Verteilung der Intensität der Ionisationskante
$l$	Position entlang des Substratradius bei der Verdampfung
$l_1, l_2$	Weglänge des einfallenden und des gebeugten Röntgenstrahles in der Probe
$L_{hkl}^j$	Lorentzfaktor einer $hkl$ Netzebenenschar einer kristallinen Phase $j$
$m$	Anpassungsfaktor für das PEARSON-Reflexprofil
$m$	Anpassungsvariable bei linearen Funktionen $y = m \cdot x$
$m$	Stufenfunktion zur Wichtung der Anteile in einer Summe bestehend aus zwei Signalen
$m_0$	Ruhemasse des Elektrons
$m^*$	effektive Masse des Elektrons in einem Dielektrikum
$m_e$	Masse des Elektrons
$m_{hkl}^j$	Multiplizität einer $hkl$ Netzebenenschar einer Phase $j$
$M_e$	abgeschiedene Masse des Präkursors
$n$	Anzahl der zur Bildung der RP-Phasen zwischen den SrO-Ebenen eingeschobene SrTiO <sub>3</sub> -Elementarzellen
$n$	Zählwert für die Art der Magneliphase Ti <sub>n</sub> O <sub>2n-1</sub>
$n$	Anzahl der Elektronen im Leitungsband
$n_a$	Dichte der Atome/Teilchen
$N, N^x, N^y$	Einheitsflächendichte von Atomen eines Elementes ( $x, y$ )

$N_A$	Avogadro-Konstante
$N_d$	Anzahl der Donatoratome
$N_E$	energieabhängige Anzahl der Bremsstrahlungsphotonen
$N_L$	Zustandsdichte im Leitungsband
$N_t$	Anzahl der Trapzustände
$p$	Arbeitsdruck in der Abscheidkammer
$p$	Größe des Detektorpixels (experimentelles Setup am Strahlrohr E2)
$p_0$	Basisdruck in der Abscheidkammer
$P_{hkl}^j$	Polarisationsfaktor einer $hkl$ Netzebenenchar einer Phase $j$
$p_{O_2}$	Sauerstoffpartialdruck
$q$	elektrische Ladung
$q\phi_B$	Potentialbarriere für Ladungsträger (Ionische Leitung, Schottky Emission)
$r$	Radius des Präkursoratoms
$R$	Abstand von Detektor und Probe (E2 Strahlrohr)
$r_{el}$	klassischer Elektronenradius
$r_{wp}$	<i>R-weightedpattern</i> - gewichteter Profil- <i>R</i> -Wert
$s$	Substratradius
$s'$	Radius der Quelle
$S$	Entropie
$S$	Skalierungsfaktor der Rietveldgleichung
$t$	Probendicke
$T$	Temperatur (K)
$U$	angelegte Spannung
$U_{TFL}$	Grenzwert der Spannung, für welche alle Haftstellen dauerhaft gefüllt sind
$U_{tr}$	Grenzwert der Spannung, für welche $\tau_c = \tau_d$ gilt (Raumladungs-zonenlimitierter Stromtransport)
$v_{hkl}$	Geschwindigkeit mit der ein reziproker Gitterpunkt die Ewaldkugel passiert
$w$	Halbwertsbreite eines Röntgenreflexes
$W_A$	Austrittsarbeit
$x$	Argument einer Anpassungsfunktion (linear, Polynom)
$x$	Sauerstoffanteil in $TiO_x$ , $NbO_x$ sowie $SrTiO_x$
$x, y, z$	Sauerstoffanteil in $Me'_O_x$ , $MeO_y$ und $Me''O_z$
$y$	Funktionswert einer Anpassungsfunktion (linear, Polynom)
$z$	Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in die Probe
$Z$	Anzahl der Elektronen pro Atom

$Z$	mittlere Ordnungszahl der Probe
$Z_{\text{eff}}$	effektive Ordnungszahl
$Z_i$	Ordnungszahl eines Elementes $i$ in der Probe

## Griechische Formelzeichen

$2\theta_0$	Detektorpixel mit senkrecht auftreffender gebeugter Intensität (auf dem Goniometerkreis)
$2\theta_m$	gemessener Beugungswinkel am E2 Strahlrohr
$\alpha$	EDX-Detektorwinkel
$\alpha$	Winkelabschnitt auf dem Goniometerkreis (Funktion der Pixelanzahl)
$\alpha_c$	kritischer Winkel der Totalreflexion
$\alpha$	Primärstrahlkonvergenzhalbwinkel
$\alpha, \beta$	Reinstphasen auf beiden Seiten eines binären Phasendiagrammes
$\alpha$	Gitterparameter, Winkel zwischen 010 und 001 ( $^\circ$ )
$\beta$	Gitterparameter, Winkel zwischen 001 und 100 ( $^\circ$ )
$\gamma$	Gitterparameter, Winkel zwischen 100 und 010 ( $^\circ$ )
$\beta$	Sammelhalbwinkel der $\Omega$ -Filtereingangsblende
$\beta_{\text{eff}}$	effektiver Sammelhalbwinkel
$ \chi_{0n} ^2$	Dipolmatrixelement
$\Delta(2\theta)$	Änderung des Beugungswinkels bei kleinen Einfallswinkeln $\omega$
$\Delta$	ein ausgewählter Elektronenenergieverlustbereich $E$ bis $E + \Delta$
$\Delta X$	Größtfehler einer Messgröße
$\Delta X_z$	zufälliger Fehler
$\Delta X_s$	systematischer Fehler
$\varepsilon$	Dielektrizitätszahl ( $F/m = A*s/(V*m)$ )
$\varepsilon_r$	statische/optische/dynamische dielektrische Konstante
$\gamma_f$	Oberflächenenergie einer einzelnen Schichtoberfläche
$\gamma_i$	Grenzflächenenergie zwischen Dünnschicht und Substrat
$\gamma_s$	Oberflächenenergie einer freistehenden Oberfläche
$\gamma T$	kinetische Energie der Elektronen
$\lambda$	freie Weglänge der Präkursorteilchen in der Gasphase
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda_{\text{MFP}}$	mittlere freie Weglänge
$\mu$	linearer Absorptionskoeffizient
$\mu$	Mobilität von Ladungsträgern
$\frac{\mu}{\rho}]_A^{\text{Spec}}$	Massenabsorptionskoeffizient der Probe (specimen)

$\frac{\mu}{\rho} \uparrow_i^A$	atomarer Massenabsorptionsfaktor für ein Element $A$ mit dem Anteil $C_i$ in der Probe
$\frac{\mu}{\rho}$	Massenschwächungskoeffizient
$\mu$	chemisches Potential
$\mu_{\text{TiN},001}$	chemisches Potential für das Titanatom auf einer TiN (001)-Oberfläche
$\mu_{\text{TiN},111}$	chemisches Potential für das Titanatom auf einer TiN (111)-Oberfläche
$\nu$	Anpassungsfaktor für das pseudo-VOIGT-Reflexprofil
$\nu$	Frequenz der thermischen Schwingung
$\omega$	Einfallswinkel der Röntgenstrahlung in der asymmetrischen Beugungsgeometrie
$\omega_1$	Einfallswinkel der Röntgenstrahlen innerhalb der Absorptionsbetrachtung
$\omega_2$	Ausfallswinkel der Röntgenstrahlen innerhalb der Absorptionsbetrachtung
$\Omega$	Raumwinkel
$\phi_T$	Potential einer Haftstelle
$\phi(2\theta_i^j - 2\theta_{hkl}^j)$	Profilformfunktion
$\varphi(\rho t)$	Anregungstiefe der Röntgenphotonen
$\Phi_T$	Energielevel einer Haftstelle
$\psi^2$	Teil der Berechnung des Primärstrahlkonvergenzkorrekturfaktors $F1$
$\rho$	Dichte
$\rho$	spezifischer Widerstand ( $1/\sigma$ )
$\rho_f$	freie Ladungsträgerdichte
$\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle$	mittlere Elektronendichte
$\rho_t$	eingefangene Ladungsträgerdichte (in Haftstellen)
$\sigma$	elektrische Leitfähigkeit
$\sigma$	Wirkungsquerschnitt
$\sigma_i$	unelastischer Wirkungsquerschnitt der einzelnen Atome $i$
$\sigma_{IA}$	Fehler der Intensitätsbestimmung eines Elementes $A$ (EELS, EDX)
$\sigma_k(\Delta)$	reduzierter Wirkungsquerschnitt
$\tau$	Temperatur ( $^{\circ}\text{C}$ )
$\tau_c$	Zeit der Ladungsträger für das Durchlaufen des Isolators
$\tau_d$	Zeit bis zur Relaxation der Ladungsträger zur Einstellung der Ladungsneutralität
$\theta$	charakteristischer Winkel im Röntgenbeugungsexperiment
$\theta$	Streuwinkel
$\theta$	Verhältnis zwischen freien und eingefangenen Ladungsträgern
$\theta_E$	charakteristischer Streuwinkel für einen ausgewählten Elektronenenergieverlust
$\theta_M$	Polarisierung der Röntgenstrahlung

## Naturkonstanten

$e$	Elementarladung
$\epsilon_0$	elektrische Feldkonstante
$\epsilon_0$	Vakuumpermittivität, Dielektrizitätskonstante
$h$	Planck'sche Konstante
$\hbar$	Plancksches Wirkungsquantum geteilt durch $2\pi$
$k$	Boltzmannkonstante

## Verbindungen

Au	Gold
LaAlO <sub>3</sub>	Lanthanaluminat
LiNbO <sub>3</sub>	Lithiumniobat
Me	Metallkation
Me'	Metallkation
NaCl	Natriumchlorid (Kochsalz)
Nb	Niob
NbO	Niobmonoxid
NbO <sub>2</sub>	Niobdioxid
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Niobpentoxid
O <sup>2-</sup>	Sauerstoffanion
RuO <sub>2</sub>	Rutheniumoxid
Si	Silizium
SiO <sub>2</sub>	Siliziumdioxid
Sr <sup>2+</sup>	Strontiumkation
SrO	Strontiumoxid
SrO(SrTiO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	Ruddlesden-Popper-Phasen ( $n = 1, 2$ oder $3$ )
SrSiO <sub>3</sub>	Strontiumsilikat
SrTiO <sub>3</sub>	Strontiumtitanat
SrTiO <sub>3-<math>\delta</math></sub>	reduziertes Strontiumtitanat
Ti <sup>4+</sup>	Titankation
TiN	Titannitrid
TiO <sub>2</sub>	Titandioxid
TiSi <sub>2</sub>	Titansilizid

---

# Publikationen

## Wissenschaftliche Artikel in Fachzeitschriften

1. J. Hanzig, M. Zschornak, E. Mehner, F. Hanzig, W. Münchgesang, T. Leisegang, H. Stöcker, D. C. Meyer, The anisotropy of oxygen vacancy migration in SrTiO<sub>3</sub>, JOURNAL OF PHYSICS SECTION B: CONDENSED MATTER 28 (2016) 225001.
2. H. Stöcker, J. Hanzig, M. Zschornak, E. Mehner, S. Jachalke, C. Richter, F. Hanzig, F. Meutzner, T. Leisegang, D. C. Meyer, Strontium titanate: From symmetry changes to functionality, CRYSTAL RESEARCH AND TECHNOLOGY (2016) 1.
3. D. Rafaja, C. Wüstefeld, G. Abrasonis, S. Braeunig, C. Baehtz, F. Hanzig, M. Dopita, M. Krause, S. Gemming, Thermally induced formation of metastable nanocomposites in amorphous Cr-Zr-O thin films deposited using reactive ion beam sputtering, THIN SOLID FILMS 612 (2016) 430.
4. F. Hanzig, H. Mähne, J. Veselý, H. Wylezich, S. Slesazeck, A. Leuteritz, M. Zschornak, M. Motylenko, V. Klemm, T. Mikolajick, D. Rafaja, Effect of the stoichiometry of niobium oxide on the resistive switching of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> based metal-insulator-metal stack, JOURNAL OF ELECTRON SPECTROSCOPY AND RELATED PHENOMENA 202 (2015) 122.
5. J. Hanzig, E. Mehner, S. Jachalke, F. Hanzig, M. Zschornak, C. Richter, T. Leisegang, H. Stöcker, D. C. Meyer, Dielectric to pyroelectric phase transition induced by defect migration, NEW JOURNAL OF PHYSICS 17 (2015) 023036.
6. F. Hanzig, J. Hanzig, E. Mehner, C. Richter, J. Veselý, H. Stöcker, B. Abendroth, M. Motylenko, V. Klemm, D. Novikov, and D. C. Meyer, Crystallization dynamics and interface stability of strontium titanate thin films on silicon, JOURNAL OF APPLIED CRYSTALLOGRAPHY 48 (2015) 393–400.
7. H. Mähne, H. Wylezich, F. Hanzig, S. Slesazeck, D. Rafaja, T. Mikolajick, Analog resistive switching behavior of Al/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al device, SEMICONDUCTOR SCIENCE AND TECHNOLOGY 29 (2014) 104002.

8. J. Hanzig, M. Zschornak, M. Nentwich, F. Hanzig, S. Gemming, T. Leisegang, D. C. Meyer, Strontium titanate: An all-in-one rechargeable energy storage material, *JOURNAL OF POWER SOURCES* 267 (2014) 700–705.
9. H. Stöcker, M. Zschornak, C. Richter, J. Hanzig, F. Hanzig, A. Hinze, K. Potzger, S. Gemming, D. C. Meyer, Surface-near modifications of SrTiO<sub>3</sub> local symmetry due to nitrogen implantation investigated by grazing incidence XANES, *SCRIPTA MATERIALIA* 86 (2014) 1–4.
10. S. Rentrop, T. Moebus, B. Abendroth, R. Strohmeyer, A. Schmid, T. Weling, J. Hanzig, F. Hanzig, H. Stöcker, D. C. Meyer, Atomic layer deposition of strontium titanate films from Sr(iPr<sub>3</sub>Cp)<sub>2</sub>, Ti[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O, *THIN SOLID FILMS* 550 (2014) 53–58.
11. J. Hanzig, M. Zschornak, F. Hanzig, E. Mehner, H. Stöcker, B. Abendroth, C. Röder, A. Talkenberger, G. Schreiber, D. Rafaja, S. Gemming, D. C. Meyer, Migration-induced field-stabilized polar phase in strontium titanate single crystals at room temperature, *PHYSICAL REVIEW B* 88 (2013) 024104.
12. J. Hanzig, B. Abendroth, F. Hanzig, H. Stöcker, R. Strohmeyer, D. C. Meyer, S. Lindner, M. Grobosch, M. Knupfer, C. Himcinschi, U. Mühle, F. Munnik, Single crystal strontium titanate surface and bulk modifications due to vacuum annealing, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 110 (2011) 064107.
13. F. Hanzig, J. Seibt, H. Stöcker, B. Abendroth, D. C. Meyer, Electro-forming of vacancy-doped metal-SrTiO<sub>3</sub>-metal structures, *MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS* 1337 (2011) 109.
14. J. Seibt, F. Hanzig, R. Strohmeyer, H. Stöcker, C. Himcinschi, B. Abendroth, D. C. Meyer, Influence of near-surface and volume real structure on the electronic properties of SrTiO<sub>3</sub> MIM structures, *MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS* 1368 (2011) 8.
15. H. Stöcker, M. Zschornak, J. Seibt, F. Hanzig, S. Wintz, B. Abendroth, J. Kortus, D. C. Meyer, Formation of Schottky-type metal/SrTiO<sub>3</sub> junctions and their resistive properties, *APPLIED PHYSICS A* 100 (2010) 437–445.

## Buchbeiträge

16. H. Stöcker, J. Hanzig, F. Hanzig, M. Zschornak, E. Mehner, S. Jachalke, D. C. Meyer, Strontium titanate – Breaking the symmetry, in FUNCTIONAL STRUCTURE DESIGN OF NEW HIGH-PERFORMANCE MATERIALS VIA ATOMIC DESIGN AND DEFECT ENGINEERING (2016).

## Patente

17. C. Forman, M. Gootz, F. Hanzig, J. Hanzig, S. Jachalke, T. Leisegang, E. Mehner, B. Meyer, D. C. Meyer, C. Richter, H. Stöcker, M. Zschornak (Erfinder), TU Bergakademie Freiberg (Anmelder): Verfahren und Vorrichtung zur Umwandlung von thermischer Energie in elektrische Energie. Deutsche Patentanmeldung DE102014010885A1 (2014).
18. H. Stöcker, M. Zschornak, J. Seibt, F. Hanzig, S. Wintz, J. Schulze, B. Abendroth, S. Gemming, J. Kortus, D. C. Meyer (Erfinder), TU Bergakademie Freiberg (Anmelder): Verfahren zur Herstellung eines nichtflüchtigen Datenspeichers auf der Grundlage eines kristallinen Oxids mit Perowskitstruktur. Deutsche Patentanmeldung DE 10 2010 011 646 (2010), Internationale Patentanmeldung WO2011110618A1 (2011).



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Möglichkeit nutzen, allen zu danken, welche nicht nur auf der fachlichen sondern auch der zwischenmenschlichen Ebene zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein erster Dank gilt Prof. Dr. Dirk C. Meyer, welcher mir nach meinem Diplom innerhalb seiner Arbeitsgruppe am Institut für Experimentelle Physik (IEP) zum einen die Möglichkeit eröffnete mein Profil nicht nur auf dem Gebiet der Festkörperphysik, sondern auch hinsichtlich der Arbeit im zentralen Reinraumlabor der TU Bergakademie Freiberg zu entwickeln. Zum anderen durfte ich im Teilprojekt 6 der sächsischen Landesexzellenzinitiative "Atomares Design und Defekt Engineering" (ADDE) das Fundament für diese Promotionsarbeit legen. Die erneute Beschäftigung am IEP im letzten Drittel der Promotion war nicht selbstverständlich.

Herrn Prof. Dr. habil. David Rafaja bin ich dankbar für die Zeit am Institut für Werkstoffwissenschaft (IWW) und den umfangreichen Erfahrungsschatz, welchen ich am Transmissionselektronenmikroskop sammeln durfte.

Beide Professoren ermöglichten mir über dies die Arbeit an europäischen Großforschungseinrichtungen sowie die Teilnahme an wissenschaftlichen Tagungen im nationalen als auch internationalen Rahmen, durch welche meine Entwicklung als junger Wissenschaftler positiv beeinflusst wurde. Hierbei gilt mein zusätzlicher Dank dem verantwortlichen Wissenschaftler am DORIS III Strahlrohr E2 bei DESY Herrn Dr. Dmitri Novikov für die unbürokratische Gewährung einer Strahlzeit für meine *in-situ*-Beugungsexperimente.

Frau Dr. Barbara Abendroth danke ich für die Unterstützung, nicht nur zu Beginn meiner Arbeit im Reinraumlabor, sondern auch für Ihren Einsatz in der Diskussion und Strukturierung des Inhaltes zur Fertigstellung der Promotionschrift.

Herrn Ph.D. Jozef Veselý und Herrn Dipl.-Phys. Carsten Richter danke ich für Ihre Ratschläge sowie die umfangreichen Codezeilen, welche die Basis für die programmiertechnische Begleitung meiner Promotionsarbeit bildeten. Herrn Ph.D. Jozef Veselý danke ich zudem für die umfangreichen Vorarbeiten in unserem gemeinsamen DFG-Projekt HANSEL, welches ich unter anderem auf dieser Grundlage zu einer erfolgreichen Veröffentlichung in der Zeitschrift für Elektronenspektroskopie und verwandter Phänomene (*Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*) führen konnte.

In diesem Zusammenhang möchte ich meine Dankbarkeit für die Hilfe durch Herrn Dr. Matthias Zschornak ausdrücken, welcher einen großen Beitrag zur Berechnung des Wirkungsquerschnittes für die EELS-Messungen an Niobpentoxid leistete.

Herrn Dipl.-Phys. Erik Mehner danke ich für viele Stunden intensiver Diskussion, nicht nur im Büro, sondern auch vor wechselnden Röntgengeräten, auch zu später Stunde.

Herrn Dr. Volkmar Klemm und Herrn Dr. Mykhaylo Motylenko danke ich für Ihre unermüdliche Unterstützung bei meiner Arbeit am TEM. Dies gilt sowohl für das Experiment als auch für die Auswertung der TEM-Daten.

Herrn Dr. Hannes Mähne danke ich für die außerordentlich gute Zusammenarbeit in unserem gemeinsamen DFG-Projekt HANSEL. In unseren Telefonkonferenzen hat mich stets beeindruckt, wie umfangreich, vielseitig und detailliert die elektrischen Eigenschaften der MIM-Stapel charakterisiert und interpretiert werden können.

Dankbar bin ich Herrn Dr. Hartmut Stöcker für die Akribie und sein Auge für das Detail, mit denen er mich seit meiner Zeit als junger Doktorand betreute und die erfolgreich auf mich abfärbten.

Frau Dipl.-Math. Melanie Nentwich und Herrn M.Sc. Sven Jachalke danke ich für die Hilfe bei diversen  $\text{\LaTeX}$ -Fragen.

Herrn Dr. Mario Kriegel, Frau Dr. Christina Wüstefeld, Frau Dipl.-Ing. Ulrike Ratay-ski, Herrn Dipl.-Ing. Robert Adam sowie Frau Dipl.-Ing. Astrid Leuteritz möchte ich stellvertretend für alle Kollegen des Institutes für Werkstoffwissenschaft für die Zeit in Ihrem Institut danken. Diese war nicht nur geprägt durch detailreiches Arbeiten auf atomarer Größenordnung, sondern auch durch einen intensiven Lernprozess in dem breiten Feld der Realstrukturanalyse, wobei ich vom Wissen und den Hinweisen jedes Einzelnen im besonderen Maße profitieren durfte.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie. An erster Stelle steht hier meine Frau Juliane. Nicht nur das ich ohne Sie mein Diplomstudium nicht promotionswürdig abgeschlossen hätte, sondern dass Sie als bestmögliches Vorbild den Weg aufgezeigt hat, auf welchem Sie mir im Anschluss bei all den anderen Baustellen des täglichen Lebens den Rücken freigehalten und außerdem noch viele Stunden meiner Promotions-schrift gewidmet hat. Meinen Eltern möchte ich für die Erziehung zu einer weltoffenen, neugierigen und vielseitig interessierten Persönlichkeit und die Ermöglichung meines Wunschstudiumes ohne Hinweis auf Perspektive oder Berufsaussichten danken. Meinen Schwiegereltern gilt mein besonderer Dank für umfangreiche und unermüdliche Unterstützung, nicht nur bei dieser Schrift, sondern auch bei unserer Hausbaustelle, welche mir in der Endphase des Schreibprojektes viel Zeit für die inhaltliche und textliche Feinarbeit ermöglichte. Hervorheben möchte ich auch meine Großeltern, welche mich bestärkten, diesen Weg einzuschlagen.

---

Mein abschließender Dank gilt den Geldgebern der vielfältigen Projekte, in denen ich während meiner Promotion forschen durfte. Beginnen möchte ich mit der Sächsischen Aufbaubank und der Europäischen Union, im Speziellen dem Europäischen Fonds für regionale Entwicklung, welchen ich für die Finanzierung innerhalb der Landesexzellenzinitiative ADDE danke. Der deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für meine Personalmittel im HANSEL-Projekt. Der Krüger-Stiftung bin ich dankbar für die Finanzierung des Freiburger Hochdruckforschungszentrums, in dem ich tätig sein durfte. Danken möchte ich auch dem Bundesministerium für Bildung und Forschung mit dessen Mitteln meine Arbeit im Verbundprojekt CryPhysConcept ermöglicht wurde. An letzter Stelle steht mein Dank an die Helmholtz-Gesellschaft für die Möglichkeit der Arbeit im virtuellen Institut MEMRIOX.



---

## Literaturverzeichnis

- [1] H. Kroemer, Quasi-electric fields and band offsets: teaching electrons new tricks (Nobel Lecture), *INTERNATIONAL JOURNAL OF MODERN PHYSICS B* 16 (05) (2002) 677–697.
- [2] T. Mimura, S. Hiyamizu, T. Fujii, K. Nanbu, A new field-effect transistor with selectively doped GaAs/n-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As heterojunctions, *JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 19 (5) (1980) L225.
- [3] M. Morishita, T. Ohmi, J. Nishizawa, Impedance characteristics of double-hetero structure laser diodes, *SOLID-STATE ELECTRONICS* 22 (11) (1979) 951–962.
- [4] J. Chakhalian, A. J. Millis, J. Rondinelli, Whither the oxide interface, *NATURE MATERIALS* 11 (2) (2012) 92–94.
- [5] H. Y. Hwang, Y. Iwasa, M. Kawasaki, B. Keimer, N. Nagaosa, Y. Tokura, Emergent phenomena at oxide interfaces, *NATURE MATERIALS* 11 (2) (2012) 103–113.
- [6] A. Ohtomo, H. Y. Hwang, A high-mobility electron gas at the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterointerface, *NATURE* 427 (6973) (2004) 423–426.
- [7] S. Thiel, G. Hammerl, A. Schmehl, C. W. Schneider, J. Mannhart, Tunable quasi-two-dimensional electron gases in oxide heterostructures, *SCIENCE* 313 (5795) (2006) 1942–1945.
- [8] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, K. Szot, Redox-based resistive switching memories—nanoionic mechanisms, prospects, and challenges, *ADVANCED MATERIALS* 21 (25-26) (2009) 2632–2663.
- [9] R. Waser, M. Aono, Nanoionics-based resistive switching memories, *NATURE MATERIALS* 6 (11) (2007) 833–840.
- [10] A. Sawa, Resistive switching in transition metal oxides, *MATERIALS TODAY* 11 (6) (2008) 28–36.
- [11] H. Stöcker, M. Zschornak, J. Seibt, F. Hanzig, S. Wintz, B. Abendroth, J. Kortus, D. C. Meyer, Formation of Schottky-type metal|SrTiO<sub>3</sub> junctions and their resistive properties, *APPLIED PHYSICS A* 100 (2) (2010) 437–445.

- [12] G. E. Moore, Cramming more components onto integrated circuits, *ELECTRONICS* 38 (8) (1965) 114.
- [13] G. E. Moore, Progress in digital integrated electronics, in: *Electron Devices Meeting*, Vol. 21, (1975), 11–13.
- [14] J. Robertson, High dielectric constant oxides, *THE EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL APPLIED PHYSICS* 28 (3) (2004) 265–291.
- [15] J. Robertson, High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors, *REPORTS ON PROGRESS IN PHYSICS* 69 (2) (2005) 327.
- [16] K. J. Hubbard, D. G. Schlom, Thermodynamic stability of binary oxides in contact with silicon, *JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH* 11 (11) (1996) 2757–2776.
- [17] M. Gutowski, J. Jaffe, C.-L. Liu, M. Stoker, R. I. Hegde, R. S. Rai, P. J. Tobin, Thermodynamic stability of high-k dielectric metal oxides  $ZrO_2$  and  $HfO_2$  in contact with Si and  $SiO_2$ , *APPLIED PHYSICS LETTERS* 80 (11) (2002) 1897–1899.
- [18] L. V. Goncharova, D. G. Starodub, E. Garfunkel, T. Gustafsson, V. Vaithyanathan, J. Lettieri, D. G. Schlom, Interface structure and thermal stability of epitaxial  $SrTiO_3$  thin films on Si (001), *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 100 (1) (2006) 014912.
- [19] P. Sivasubramani, T. H. Lee, M. J. Kim, J. Kim, B. E. Gnade, R. M. Wallace, L. F. Edge, D. G. Schlom, F. A. Stevie, R. Garcia, Z. Zhu, D. P. Griffis, Thermal stability of lanthanum scandate dielectrics on Si (100), *APPLIED PHYSICS LETTERS* 89 (24) 242907.
- [20] C. Adelman, S. Van Elshocht, A. Franquet, T. Conard, O. Richard, H. Bender, P. Lehnen, S. De Gendt, Thermal stability of dysprosium scandate thin films, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 92 (11) (2008) 112902.
- [21] M. Copel, N. Bojarczuk, L. F. Edge, S. Guha, Stability of terbium scandate on Si (100), *APPLIED PHYSICS LETTERS* 97 (18) (2010) 182901.
- [22] T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak, Binary alloy phase diagrams, 2nd Edition, Vol. 3, ASM International, (1990).
- [23] G. V. Samsonov, *The Oxide Handbook*, IFI/Plenum, New York-Washington-London, (1973), Übersetzung: C. Nigel Turton, Tatiana I. Turton.

- [24] R. P. Elliott, Columbium-oxygen system, *TRANSACTIONS: AMERICAN SOCIETY FOR METALS* 52 (1960).
- [25] B. M. Gatehouse, A. D. Wadsley, The crystal structure of the high temperature form of niobium pentoxide, *ACTA CRYSTALLOGRAPHICA* 17 (12) (1964) 1545–1554.
- [26] R. Roberge, Lattice parameter of niobium between 4.2 and 300 K, *JOURNAL OF THE LESS COMMON METALS* 40 (1) (1975) 161–164.
- [27] A. Miura, T. Takei, N. Kumada, S. Wada, E. Magome, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Bonding preference of carbon, nitrogen, and oxygen in niobium-based rock-salt structures, *INORGANIC CHEMISTRY* 52 (17) (2013) 9699–9701.
- [28] A. V. Arakcheeva, V. V. Grinevich, V. F. Shamrai, M. Meyer, G. Chapuis,  $\text{KNb}_4\text{O}_5\text{F}$  and  $\text{NbO}_2$  crystal structures. Structural aspect of chemical decomposition of  $\text{K}_{2-x}\text{Nb}_4\text{O}_3(\text{OF})_3\text{F}$  in the melt of sodium and potassium chlorides, *CRYSTALLOGRAPHY REPORTS* 44 (1999) 2–7.
- [29] C. K. Gupta, A. K. Suri, Extractive metallurgy of niobium, CRC Press, 1994.
- [30] W. R. Hiatt, T. W. Hickmott, Bistable switching in niobium oxide diodes, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 6 (6) (1965) 106–108.
- [31] A. Nowak, J. Persson, B. Schmelzer, J. Szade, K. Szot, Low temperature reduction in Ta–O and Nb–O thin films, *JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS* 47 (13) (2014) 135301.
- [32] X. Liu, S. M. Sadaf, M. Son, J. Shin, J. Park, J. Lee, S. Park, H. Hwang, Diode-less bilayer oxide ( $\text{WO}_x\text{--NbO}_x$ ) device for cross-point resistive memory applications, *NANOTECHNOLOGY* 22 (47) (2011) 475702.
- [33] L. Chen, Q.-Q. Sun, J.-J. Gu, Y. Xu, S.-J. Ding, D. W. Zhang, Bipolar resistive switching characteristics of atomic layer deposited  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  thin films for nonvolatile memory application, *CURRENT APPLIED PHYSICS* 11 (3) (2011) 849–852.
- [34] H. Mähne, L. Berger, D. Martin, V. Klemm, S. Slesazeck, S. Jakschik, D. Rafaja, T. Mikolajick, Filamentary resistive switching in amorphous and polycrystalline  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  thin films, *SOLID-STATE ELECTRONICS* 72 (2012) 73–77.
- [35] H. Mähne, H. Wylezich, S. Slesazeck, T. Mikolajick, J. Vesely, V. Klemm, D. Rafaja, Room temperature fabricated  $\text{NbO}_x/\text{Nb}_2\text{O}_5$  memory switching device with threshold switching effect, in: 5th IEEE International Memory Workshop, IEEE, (2013), 174–177.

- [36] H. Mähne, H. Wylezich, F. Hanzig, S. Slesazek, D. Rafaja, T. Mikolajick, Analog resistive switching behavior of Al/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al device, *SEMICONDUCTOR SCIENCE AND TECHNOLOGY* 29 (10) (2014) 104002.
- [37] E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. Mc Murdie, *Phase Diagrams for Ceramists*, (1964).
- [38] J. F. Banfield, B. L. Bischoff, M. A. Anderson, TiO<sub>2</sub> accessory minerals: coarsening, and transformation kinetics in pure and doped synthetic nanocrystalline materials, *CHEMICAL GEOLOGY* 110 (1) (1993) 211–231.
- [39] S. Andersson, A. Magnéli, Diskrete Titanoxydphasen im Zusammensetzungsbereich TiO<sub>1.75</sub> - TiO<sub>1.90</sub>, *NATURWISSENSCHAFTEN* 43 (21) (1956) 495–496.
- [40] S. Andersson, B. Collen, U. Kuylenstierna, A. Magnéli, Phase analysis studies on the titanium-oxygen system, *ACTA CHEMICA SCANDINAVICA* 11 (10) (1957) 1641–1652.
- [41] Y. A. Abramov, V. G. Tsirelson, V. E. Zavodnik, S. A. Ivanov, I. D. Brown, The chemical bond and atomic displacements in SrTiO<sub>3</sub> from X-ray diffraction analysis, *ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION B: STRUCTURAL SCIENCE* 51 (6) (1995) 942–951.
- [42] T. E. Weirich, M. Winterer, S. Seifried, H. Hahn, H. Fuess, Rietveld analysis of electron powder diffraction data from nanocrystalline anatase, TiO<sub>2</sub>, *ULTRAMICROSCOPY* 81 (3) (2000) 263–270.
- [43] S. E. Rasmussen, Relative merits of reflection and transmission techniques in laboratory powder diffraction, *POWDER DIFFRACTION* 18 (04) (2003) 281–284.
- [44] H. Zhang, J. F. Banfield, Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO<sub>2</sub>, *THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B* 104 (15) (2000) 3481–3487.
- [45] S. K. Kim, S. W. Lee, J. H. Han, B. Lee, S. Han, C. S. Hwang, Capacitors with an equivalent oxide thickness of <0.5 nm for nanoscale electronic semiconductor memory, *ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS* 20 (18) (2010) 2989–3003.
- [46] M. Rose, J. Niinistö, P. Michalowski, L. Gerlich, L. Wilde, I. Endler, J. W. Bartha, Atomic layer deposition of titanium dioxide thin films from Cp · Ti(OMe)<sub>3</sub> and ozone, *THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C* 113 (52) (2009) 21825–21830.

- [47] I. Djerdj, A. M. Tonejc, Structural investigations of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  samples, *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS* 413 (1) (2006) 159–174.
- [48] J. Bashir, R. T. A. Khan, N. M. Butt, G. Heger, Thermal atomic displacement parameters of SrO, *POWDER DIFFRACTION* 17 (3) (2002) 222–224.
- [49] S. N. Ruddlesden, P. Popper, New compounds of the  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  type, *ACTA CRYSTALLOGRAPHICA* 10 (8) (1957) 538–539.
- [50] S. N. Ruddlesden, P. Popper, The compound  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  and its structure, *ACTA CRYSTALLOGRAPHICA* 11 (1) (1958) 54–55.
- [51] S. N. Ruddlesden, P. Popper, ICSD Eintrag 34630,  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , Inorganic Crystal Structure Database – ICSD, FIZ Karlsruhe (1980).
- [52] J. M. Kiat, T. Roisnel, Rietveld analysis of strontium titanate in the Müller state, *JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER* 8 (19) (1996) 3471.
- [53] H. J. Scheel, Kristallzüchtung und Charakterisierung von Strontiumtitanat  $\text{SrTiO}_3$ , *ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE-CRYSTALLINE MATERIALS* 143 (1-6) (1976) 417–428.
- [54] B. Roas, L. Schultz, G. Endres, Epitaxial growth of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  thin films by a laser evaporation process, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 53 (16) (1988) 1557–1559.
- [55] M. Radović, M. Salluzzo, Z. Ristić, R. Di Capua, N. Lampis, R. Vaglio, F. M. Granozio, In situ investigation of the early stage of  $\text{TiO}_2$  epitaxy on (001)  $\text{SrTiO}_3$ , *THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS* 135 (3) (2011) 034705.
- [56] Y. Yoneda, T. Okabe, K. Sakaue, H. Terauchi, Growth of ultrathin  $\text{BaTiO}_3$  films on  $\text{SrTiO}_3$  and MgO substrates, *SURFACE SCIENCE* 410 (1) (1998) 62–69.
- [57] R. Herdier, M. Detalle, D. Jenkins, D. Remiens, D. Gréville, R. Bouregba, The properties of epitaxial PMNT thin films grown on  $\text{SrTiO}_3$  substrates, *JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH* 311 (1) (2008) 123–127.
- [58] T. Q. Ngo, A. Posadas, M. D. McDaniel, D. A. Ferrer, J. Bruley, C. Breslin, A. A. Demkov, J. G. Ekerdt, Epitaxial growth of  $\text{LaAlO}_3$  on  $\text{SrTiO}_3$ -buffered Si (001) substrates by atomic layer deposition, *JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH* 363 (2013) 150–157.
- [59] A. Okazaki, M. Kawaminami, Lattice constant of strontium titanate at low temperatures, *MATERIALS RESEARCH BULLETIN* 8 (5) (1973) 545–550.

- [60] G. Shirane, Y. Yamada, Lattice-Dynamical Study of the 110° K Phase Transition in SrTiO<sub>3</sub>, *PHYSICAL REVIEW* 177 (2) (1969) 858.
- [61] T. Riste, E. J. Samuelsen, K. T. Otnes, J. Feder, Critical behaviour of SrTiO<sub>3</sub> near the 105 K phase transition, *SOLID STATE COMMUNICATIONS* 9 (17) (1971) 1455–1458.
- [62] A. R. West, *Solid state chemistry and its applications*, John Wiley & Sons, (2007).
- [63] M. J. Akhtar, Z.-U.-N. Akhtar, R. A. Jackson, C. R. A. Catlow, Computer simulation studies of strontium titanate, *JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY* 78 (2) (1995) 421–428.
- [64] J. Crawford, P. Jacobs, Point defect energies for strontium titanate: a pair-potentials study, *JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY* 144 (2) (1999) 423–429.
- [65] R. Waser, T. Baiatu, K.-H. Härdtl, dc Electrical Degradation of Perovskite-Type Titanates: II, Single Crystals, *JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY* 73 (6) (1990) 1654–1662.
- [66] F. A. Kröger, H. J. Vink, Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids, *SOLID STATE PHYSICS* 3 (1956) 307–435.
- [67] N.-H. Chan, R. K. Sharma, D. M. Smyth, Nonstoichiometry in SrTiO<sub>3</sub>, *JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY* 128 (8) (1981) 1762–1769.
- [68] T. Baiatu, R. Waser, K.-H. Härdtl, dc Electrical Degradation of Perovskite-Type Titanates: III, A Model of the Mechanism, *JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY* 73 (6) (1990) 1663–1673.
- [69] J. Maier, Defect chemistry: composition, transport, and reactions in the solid state; part I: thermodynamics, *ANGEWANDTE CHEMIE International Edition in English* 32 (3) (1993) 313–335.
- [70] R. Moos, K.-H. Härdtl, Defect Chemistry of Donor-Doped and Undoped Strontium Titanate Ceramics between 1000° and 1400°C, *JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY* 80 (10) (1997) 2549–2562.
- [71] R. A. De Souza, Oxygen diffusion in SrTiO<sub>3</sub> and related perovskite oxides, *ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS* 25 (40) (2015) 6326–6342.
- [72] A. A. Gusev, E. G. Avvakumov, A. Z. Medvedev, A. I. Masliy, Ceramic electrodes based on Magnéli phases of titanium oxides, *SCIENCE OF SINTERING* 39 (1) (2007) 51–57.

- [73] F. C. Walsh, R. G. A. Wills, The continuing development of Magnéli phase titanium sub-oxides and Ebonex® electrodes, *ELECTROCHIMICA ACTA* 55 (22) (2010) 6342–6351.
- [74] K. Szot, M. Rogala, W. Speier, Z. Klusek, A. Besmehn, R. Waser, TiO<sub>2</sub> – a prototypical memristive material, *NANOTECHNOLOGY* 22 (25) (2011) 254001.
- [75] D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, Vol. 86, CRC press, Boca Raton, Fla, (2005).
- [76] E. R. Pollard Jr, Electronic properties of niobium monoxide., Ph.D. thesis, Massachusetts Institute of Technology (1968).
- [77] R. F. Janninck, D. H. Whitmore, Electrical conductivity and thermoelectric power of niobium dioxide, *JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS* 27 (6-7) (1966) 1183–1187.
- [78] G. E. Cavigliasso, M. J. Esplandiu, V. A. Macagno, Influence of the forming electrolyte on the electrical properties of tantalum and niobium oxide films: an eis comparative study, *JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY* 28 (11) (1998) 1213–1219.
- [79] M. Maček, B. Orel, Electrochromism of sol–gel derived niobium oxide films, *SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS* 54 (1) (1998) 121–130.
- [80] V. Fischer, H. Stormer, D. Gerthsen, M. Stenzel, H. Zillgen, E. Ivers-Tiffée, Niobium as new material for electrolyte capacitors with nanoscale dielectric oxide layers, in: *Properties and Applications of Dielectric Materials, Proceedings of the 7th International Conference on*, Vol. 3, IEEE, (2003), 1134–1137.
- [81] J. Hanzig, B. Abendroth, F. Hanzig, H. Stöcker, R. Strohmeyer, D. C. Meyer, S. Lindner, M. Grobosch, M. Knupfer, C. Himcinschi, U. Mühle, F. Munnik, Single crystal strontium titanate surface and bulk modifications due to vacuum annealing, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 110 (6) (2011) 064107.
- [82] S. Rentrop, B. Abendroth, J. Walter, J. Rensberg, W. Münchgesang, R. Strohmeyer, H. Stöcker, C. Ronning, S. Gemming, D. C. Meyer, Stoichiometry variation for the atomic layer deposition of Sr<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>z</sub> from Sr(<sup>1</sup>Pr<sub>3</sub>Cp)<sub>2</sub>, Ti[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O, *THIN SOLID FILMS* 577 (2015) 134–142.
- [83] M. R. N. Soares, S. Leite, C. Nico, M. Peres, A. J. S. Fernandes, M. P. F. Graça, M. Matos, R. Monteiro, T. Monteiro, F. M. Costa, Effect of processing method on physical properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, *JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY* 31 (4) (2011) 501–506.

- [84] H. Schäfer, D. Bergner, R. Gruehn, Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal. LXXI. Die thermodynamische Stabilität der sieben zwischen 2.00 und 2.50 O/Nb existierenden Phasen, ZEITSCHRIFT FÜR ANORGANISCHE UND ALLGEMEINE CHEMIE 365 (1-2) (1969) 31–50.
- [85] M. P. F. Graça, A. Meireles, C. Nico, M. A. Valente, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanosize powders prepared by sol-gel-structure, morphology and dielectric properties, JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS 553 (2013) 177–182.
- [86] K. Abe, S. Komatsu, Dielectric constant and leakage current of epitaxially grown and polycrystalline SrTiO<sub>3</sub> thin films, JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 32 (9S) (1993) 4186.
- [87] P. C. Joshi, S. B. Krupanidhi, Structural and electrical characteristics of SrTiO<sub>3</sub> thin films for dynamic random access memory applications, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 73 (11) (1993) 7627–7634.
- [88] S. Liang, C. S. Chern, Z. Q. Shi, P. Lu, A. Safari, Y. Lu, B. H. Kear, S. Y. Hou, Epitaxial growth of SrTiO<sub>3</sub>/YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> heterostructures by plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition, APPLIED PHYSICS LETTERS 64 (26) (1994) 3563–3565.
- [89] F. M. Pontes, E. J. H. Lee, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, High dielectric constant of SrTiO<sub>3</sub> thin films prepared by chemical process, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 35 (19) (2000) 4783–4787.
- [90] S. W. Lee, J. H. Han, S. Han, W. Lee, J. H. Jang, M. Seo, S. K. Kim, C. Dussarrat, J. Gatineau, Y.-S. Min, C. S. Hwang, Atomic layer deposition of SrTiO<sub>3</sub> thin films with highly enhanced growth rate for ultrahigh density capacitors, CHEMISTRY OF MATERIALS 23 (8) (2011) 2227–2236.
- [91] J. W. Schultze, M. M. Lohrengel, Stability, reactivity and breakdown of passive films. problems of recent and future research, ELECTROCHIMICA ACTA 45 (15) (2000) 2499–2513.
- [92] H. Störmer, A. Weber, V. Fischer, E. Ivers-Tiffée, D. Gerthsen, Anodically formed oxide films on niobium: microstructural and electrical properties, JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY 29 (9) (2009) 1743–1753.
- [93] T. Zednicek, B. Vrana, W. A. Millman, L. Gill, C. Reynolds, Tantalum and niobium technology roadmap, TECHNOLOGY LEADERSHIP ACROSS THE BOARD – ACXC - A KYOCERA GROUP COMPANY (2002).

- [94] M. Popovici, M.-S. Kim, K. Tomida, J. Swerts, H. Tielens, A. Moussa, O. Richard, H. Bender, A. Franquet, T. Conard, L. Altimime, S. Van Elshocht, J. A. Kittl, Improved eot and leakage current for metal–insulator–metal capacitor stacks with rutile TiO<sub>2</sub>, *MICROELECTRONIC ENGINEERING* 88 (7) (2011) 1517–1520.
- [95] Y. Watanabe, J. G. Bednorz, A. Bietsch, C. Gerber, D. Widmer, A. Beck, S. J. Wind, Current-driven insulator–conductor transition and nonvolatile memory in chromium-doped SrTiO<sub>3</sub> single crystals, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 78 (23) (2001) 3738–3740.
- [96] H. Stöcker, M. Zschornak, J. Seibt, F. Hanzig, S. Wintz, B. Abendroth, J. Kortus, D. C. Meyer, Formation of Schottky-type metal/SrTiO<sub>3</sub> junctions and their resistive properties, *APPLIED PHYSICS A* 100 (2) (2010) 437–445.
- [97] B. J. Choi, D. S. Jeong, S. K. Kim, C. Rohde, S. Choi, J. H. Oh, H. J. Kim, C. S. Hwang, K. Szot, R. Waser, B. Reichenberg, S. Tiedke, Resistive switching mechanism of TiO<sub>2</sub> thin films grown by atomic-layer deposition, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 98 (3) (2005) 033715.
- [98] H. Y. Jeong, J. Y. Lee, S.-Y. Choi, Interface-engineered amorphous TiO<sub>2</sub>-based resistive memory devices, *ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS* 20 (22) (2010) 3912–3917.
- [99] K. M. Kim, D. S. Jeong, C. S. Hwang, Nanofilamentary resistive switching in binary oxide system; a review on the present status and outlook, *NANOTECHNOLOGY* 22 (25) (2011) 254002.
- [100] K. Lee, J. Kim, S. Lee, S. Park, H. Sohn, Effect of W doping on bipolar resistive switching behavior of TiN/W:NbO<sub>x</sub>/Pt device, in: *IEEE International Interconnect Technology Conference*, IEEE, (2012), 1–2.
- [101] K. Morito, T. Suzuki, S. Sekiguchi, H. Okushi, M. Fujimoto, Electrical characterization of SrTiO<sub>3</sub> thin films grown on Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> single crystals, *JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 39 (1R) (2000) 166.
- [102] K. Tsunoda, Y. Fukuzumi, J. R. Jameson, Z. Wang, P. B. Griffin, Y. Nishi, Bipolar resistive switching in polycrystalline TiO<sub>2</sub> films, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 90 (11) (2007) 113501.
- [103] J. H. Shim, Q. Hu, M. R. Park, Y. Abbas, C. J. Kang, J. Kim, T.-S. Yoon, Resistive switching characteristics of TiO<sub>2</sub> thin films with different electrodes, *JOURNAL OF THE KOREAN PHYSICAL SOCIETY* 67 (5) (2015) 936–940.

- [104] J.-J. Huang, C.-W. Kuo, W.-C. Chang, T.-H. Hou, Transition of stable rectification to resistive-switching in Ti/TiO<sub>2</sub>/Pt oxide diode, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 96 (26) (2010) 262901.
- [105] K. M. Kim, S. Han, C. S. Hwang, Electronic bipolar resistance switching in an anti-serially connected Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt structure for improved reliability, *NANOTECHNOLOGY* 23 (3) (2011) 035201.
- [106] M. Kassmi, J. Pointet, P. Gonon, A. Bsiesy, C. Vallée, F. Jomni, Low-frequency dielectric properties of intrinsic and Al-doped rutile TiO<sub>2</sub> thin films grown by the atomic layer deposition technique, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 119 (24) (2016) 244101.
- [107] V. Bessergenev, H. L. Gomes, Electrical properties of thin-films wide-band gap semiconductor TiO<sub>2</sub> prepared by cvd, *PHYSICA STATUS SOLIDI (C)* 7 (3-4) (2010) 949–952.
- [108] E. Perez, T. Blanquart, K. Kukli, M. Ritala, et al., Influence of growth and annealing temperatures on the electrical properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-based mim capacitors, *SEMICONDUCTOR SCIENCE AND TECHNOLOGY* 28 (5) (2013) 055005.
- [109] F.-C. Chiu, A review on conduction mechanisms in dielectric films, *ADVANCES IN MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING 2014* (2014) 1–18.
- [110] E. W. Lim, R. Ismail, Conduction mechanism of valence change resistive switching memory: A survey, *ELECTRONICS* 4 (3) (2015) 586–613.
- [111] H. A. Bethe, Theory of the boundary layer of crystal rectifiers, Radiation Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, (1942).
- [112] J. Frenkel, On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semiconductors, *PHYSICAL REVIEW* 54 (8) (1938) 647.
- [113] J. A. Geurst, Theory of Space-Charge-Limited Currents in Thin Semiconductor Layers, *PHYSICA STATUS SOLIDI (B)* 15 (1) (1966) 107–118.
- [114] S. M. Sze, K. K. Ng., Physics of semiconductor devices, 3rd Edition, John Wiley & Sons, (2006).
- [115] Q. Fu, T. Wagner, Interaction of nanostructured metal overlayers with oxide surfaces, *SURFACE SCIENCE REPORTS* 62 (11) (2007) 431–498.
- [116] D. Smith, Thin-film deposition: principles and practice, McGraw Hill Professional, (1995).

- [117] M. Ohring, *Materials science of thin films*, 2nd Edition, Academic Press, (2002).
- [118] E. A. Owen, E. L. Yates, Xli. precision measurements of crystal parameters, *THE LONDON, EDINBURGH, AND DUBLIN PHILOSOPHICAL MAGAZINE AND JOURNAL OF SCIENCE* 15 (98) (1933) 472–488.
- [119] A. Stevenson, Thermal vibrations and bonding in gaas: an extended-face crystal study, *ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION A: FOUNDATIONS OF CRYSTALLOGRAPHY* 50 (5) (1994) 621–632.
- [120] M. E. Straumanis, L. S. Yu, Lattice parameters, densities, expansion coefficients and perfection of structure of Cu and of Cu–In  $\alpha$  phase, *ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION A: CRYSTAL PHYSICS, DIFFRACTION, THEORETICAL AND GENERAL CRYSTALLOGRAPHY* 25 (6) (1969) 676–682.
- [121] D. M. Töbrens, N. Stüßer, K. Knorr, H. M. Mayer, G. Lampert, E9: The new high-resolution neutron powder diffractometer at the Berlin neutron scattering center, in: *Materials Science Forum*, Vol. 378, (2001), 288–293.
- [122] S. Kreuzer, K. Prügl, G. Bayreuther, D. Weiss, Epitaxial growth and patterning of sputtered Fe films on GaAs (001), *THIN SOLID FILMS* 318 (1) (1998) 219–222.
- [123] J. Echigoya, H. Enoki, T. Satoh, T. Waki, T. Ohmi, M. Otsuki, T. Shibata, Thin film reaction and interface structure of Cu on Si, *APPLIED SURFACE SCIENCE* 56 (1992) 463–468.
- [124] R. F. Bunshah, *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, technology, and applications*, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, U.S.A., (1994).
- [125] L. I. Maissel, R. Glang (Eds.), *Handbook of Thin Film Technology*, McGraw-Hill Book Company, (1983), Neuauflage.
- [126] E. Wiberg, N. Wiberg, *Holleman · Wiberg – Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (2007).
- [127] H. Mähne, *Herstellung und Charakterisierung von resistiv schaltenden Schichten aus Titanoxid und Nioboxid*, Doktorarbeit, TU Dresden (2014).
- [128] H. Wylezich, *Integration und Charakterisierung resistiv schaltbarer Speicherma-trizen*, Doktorarbeit, TU Dresden (2016).
- [129] B. Abendroth, T. Moebus, S. Rentrop, R. Strohmeyer, M. Vinnichenko, T. Welling, H. Stöcker, D. C. Meyer, Atomic layer deposition of TiO<sub>2</sub> from tetrakis (dimethylamino) titanium and H<sub>2</sub>O, *THIN SOLID FILMS* 545 (2013) 176–182.

- [130] T. Moebus, Atomic Layer Deposition of  $\text{TiO}_2$  from tetrakis (dimethylamido) titanium precursor, Masterarbeit, TU Bergakademie Freiberg (2011).
- [131] W. C. Röntgen, Über eine neue Art von Strahlen, *ANNALEN DER PHYSIK* 300 (1) (1898) 1–11.
- [132] E. Gullikson, CXRO – The Center for X-Ray Optics: X-Ray Interactions With Matter, [http://henke.lbl.gov/optical\\_constants/](http://henke.lbl.gov/optical_constants/), abgerufen: 07.09.2016.
- [133] R. A. Young, The Rietveld Method, IUCr, (1993).
- [134] D. L. Bish, S. A. Howard, Quantitative phase analysis using the rietveld method, *JOURNAL OF APPLIED CRYSTALLOGRAPHY* 21 (2) (1988) 86–91.
- [135] S. C. Abrahams, J. M. Reddy, J. L. Bernstein, Ferroelectric lithium niobate. 3. Single crystal X-ray diffraction study at 24C, *JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS* 27 (6-7) (1966) 997–1012.
- [136] M. J. Buerger, The correction of X-ray diffraction intensities for Lorentz and polarization factors, *PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES* 26 (11) (1940) 637–642.
- [137] A. Guinier, X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies, W. H. Freeman and Company, (1963).
- [138] *DIFFRAC<sup>plus</sup> TOPAS – TOPAS 4.2 Technical Reference*, Bruker AXS GmbH, Östliche Rheinbrückenstr. 49, 76187 Karlsruhe (2009).
- [139] A. J. C. Wilson, T. Hahn, U. Shmueli, International Tables for Crystallography, in: P. E. (Ed.), Mathematical, Physical and Chemical Tables, Vol. C, International Union of Crystallography, (1999).
- [140] B. L. Henke, E. M. Gullikson, J. C. Davis, X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at  $E= 50\text{--}30,000$  eV,  $Z= 1\text{--}92$ , *ATOMIC DATA AND NUCLEAR DATA TABLES* 54 (2) (1993) 181–342.
- [141] S. Brennan, P. L. Cowan, A suite of programs for calculating x-ray absorption, reflection, and diffraction performance for a variety of materials at arbitrary wavelengths, *REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS* 63 (1) (1992) 850–853.
- [142] R. A. Young, D. B. Wiles, Profile shape functions in Rietveld refinements, *JOURNAL OF APPLIED CRYSTALLOGRAPHY* 15 (4) (1982) 430–438.
- [143] A. M. Hindeleh, D. J. Johnson, Crystallinity and crystallite size measurement in cellulose fibres: 1. Ramie and Fortisan, *POLYMER* 13 (9) (1972) 423–430.

- [144] M. M. Hall, V. G. Veeraraghavan, H. Rubin, P. G. Winchell, The approximation of symmetric X-ray peaks by Pearson type VII distributions, *JOURNAL OF APPLIED CRYSTALLOGRAPHY* 10 (1) (1977) 66–68.
- [145] D. R. Black, D. Windover, A. Henins, D. Gil, J. Filliben, J. P. Cline, Certification of nist standard reference material 640d, *Powder Diffraction* 25 (02) (2010) 187–190.
- [146] W. Pitschke, Application of the Rietveld Method to XRD Patterns of Thin Films Recorded in Parallel Beam Geometry, in: *MATERIALS SCIENCE FORUM*, Vol. 228, (1996), 171–176.
- [147] D. B. Williams, C. B. Carter, *The Transmission Electron Microscope: A Textbook for Materials Science*, 2nd Edition, Springer, New York, (2009).
- [148] M. Motylenko, HRTEM - Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie: Reise in die Welt der Atome, in: *Fortgeschrittene Methoden der Elektronenmikroskopie*, TU Bergakademie Freiberg, (2014), Vorlesung.
- [149] M. Motylenko, STEM - Rastertransmissionselektronenmikroskopie - Abtasten - der 5. Sinn des TEMs, in: *Fortgeschrittene Methoden der Elektronenmikroskopie*, TU Bergakademie Freiberg, (2014), Vorlesung.
- [150] R. F. Egerton, *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*, 2nd Edition, Plenum Press, New York, (1996).
- [151] D. Bach, R. Schneider, D. Gerthsen, EELS of Niobium and Stoichiometric Niobium-Oxide Phases—Part II: Quantification, *MICROSCOPY AND MICROANALYSIS* 15 (06) (2009) 524–538.
- [152] T. Malis, S. C. Cheng, R. F. Egerton, EELS log-ratio technique for specimen-thickness measurement in the TEM, *JOURNAL OF ELECTRON MICROSCOPY TECHNIQUE* 8 (2) (1988) 193–200.
- [153] R. F. Egerton, Z. L. Wang, Plural-scattering deconvolution of electron energy-loss spectra recorded with an angle-limiting aperture, *ULTRAMICROSCOPY* 32 (2) (1990) 137–147.
- [154] R. F. Egerton, *Electron energy-loss spectroscopy in the TEM*, *REPORTS ON PROGRESS IN PHYSICS* 72 (1) (2008) 016502.
- [155] L. Reimer, H. Kohl, *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*, 5th Edition, Vol. 36 of Springer Series in Optical Sciences, Springer, New York, (2008).

- [156] R. F. Egerton, Matlab Routine CONCOR2, Matlab Programs from EELS in the Electron Microscope, 3rd ed., (2011), <http://www.tem-eels.ca/computer-programs/index.html>, download: 2014, May.
- [157] O. Bunău, Y. Joly, Self-consistent aspects of x-ray absorption calculations, *JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER* 21 (34) (2009) 345501.
- [158] H. A. Kramers, XCIII. On the theory of X-ray absorption and of the continuous X-ray spectrum, *THE LONDON, EDINBURGH, AND DUBLIN PHILOSOPHICAL MAGAZINE AND JOURNAL OF SCIENCE* 46 (275) (1923) 836–871.
- [159] H. Kulenkampff, L. Schmidt, Die Energieverteilung im Spektrum der Röntgen-Bremsstrahlung, *ANNALEN DER PHYSIK* 435 (6-7) (1943) 494–512.
- [160] F. H. Schamber, X-ray fluorescence analysis of environmental samples, (1977), p. 241.
- [161] P. J. Statham, Deconvolution and background subtraction by least-squares fitting with prefiltering of spectra, *ANALYTICAL CHEMISTRY* 49 (14) (1977) 2149–2154.
- [162] G. Cliff, G. W. Lorimer, The quantitative analysis of thin specimens, *JOURNAL OF MICROSCOPY* 103 (2) (1975) 203–207.
- [163] N. W. M. Ritchie, Spectrum simulation in DTSA-II, *MICROSCOPY AND MICROANALYSIS* 15 (05) (2009) 454–468.
- [164] D. A. Muller, N. Nakagawa, A. Ohtomo, J. L. Grazul, H. Y. Hwang, Atomic-scale imaging of nanoengineered oxygen vacancy profiles in SrTiO<sub>3</sub>, *NATURE* 430 (7000) (2004) 657–661.
- [165] R. Waldi, *Statistische Datenanalyse: Grundlagen und Methoden für Physiker*, Springer-Verlag, (2015).
- [166] L. Berger, Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse an polykristallinen Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Referenzpulver mittels Maud und XFit, Private Kommunikation (2012).
- [167] D. Bach, R. Schneider, D. Gerthsen, J. Verbeeck, W. Sigle, EELS of niobium and stoichiometric niobium-oxide phases—Part I: Plasmon and near-edges fine structure, *MICROSCOPY AND MICROANALYSIS* 15 (6) (2009) 505–523.
- [168] L. Berger, Ergebnisse der EDX-Quantifizierung des polykristallinen Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Referenzpulvers, Private Kommunikation (2012).

- [169] J. Veselý, Python-Quelltext zur Berechnung der EDX-Spektren und der Ermittlung von EDX-Sensitivitätsdaten mittels NIST DTSA II, Private Kommunikation (2013).
- [170] Z. Horita, T. Sano, M. Nemoto, Simplification of x-ray absorption correction in thin-sample quantitative microanalysis, *ULTRAMICROSCOPY* 21 (3) (1987) 271–276.
- [171] T. McQueen, Q. Xu, E. N. Andersen, H. W. Zandbergen, R. J. Cava, Structures of the reduced niobium oxides  $Nb_{12}O_{29}$  and  $Nb_{22}O_{54}$ , *JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY* 180 (10) (2007) 2864–2870.
- [172] F. Hanzig, H. Mähne, J. Veselý, H. Wylezich, S. Slesazeck, A. Leuteritz, M. Zschornak, M. Motylenko, V. Klemm, T. Mikolajick, D. Rafaja, Effect of the stoichiometry of niobium oxide on the resistive switching of  $Nb_2O_5$  based metal-insulator-metal stacks, *JOURNAL OF ELECTRON SPECTROSCOPY AND RELATED PHENOMENA* 202 (2015) 122–127.
- [173] J. S. Kwak, Y. H. Do, Y. C. Bae, H. S. Im, J. H. Yoo, M. G. Sung, Y. T. Hwang, J. P. Hong, Roles of interfacial  $TiO_xN$  layer and TiN electrode on bipolar resistive switching in TiN/ $TiO_2$ /TiN frameworks, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 96 (2010) 223502.
- [174] C.-C. Jiang, T. Goto, T. Hirai, Non-stoichiometry of titanium nitride plates prepared by chemical vapour deposition, *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS* 190 (2) (1993) 197–200.
- [175] M. Beckers, N. Schell, R. M. S. Martins, A. Mücklich, W. Möller, The influence of the growth rate on the preferred orientation of magnetron-sputtered Ti–Al–N thin films studied by in situ x-ray diffraction, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 98 (4) (2005) 044901.
- [176] S. Terada, K. Asayama, M. Tsujimoto, H. Kurata, S. Isoda, Chemical shift of electron energy-loss near-edge structure on the nitrogen  $K$ -edge and titanium  $L_{3}$ -Edge at TiN/Ti interface, *MICROSCOPY AND MICROANALYSIS* 15 (02) (2009) 106–113.
- [177] E. Stoyanov, F. Langenhorst, G. Steinle-Neumann, The effect of valence state and site geometry on Ti  $L_{3,2}$  and OK electron energy-loss spectra of  $Ti_xO_y$  phases, *AMERICAN MINERALOGIST* 92 (4) (2007) 577–586.

- [178] L. Guan, M. Li, X. Li, L. Feng, F. Teng, B. Liu, Z. Wei, C. B. Musgrave, Electronic and dielectric properties of Ruddlesden–Popper type and Magnéli type SrTiO<sub>3</sub>, *COMPUTATIONAL MATERIALS SCIENCE* 96 (2015) 223–228.
- [179] C. Richter, <https://github.com/carichte/pyxrr> (2014).
- [180] B. Ravel, M. Newville, ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, *JOURNAL OF SYNCHROTRON RADIATION* 12 (4) (2005) 537–541.
- [181] S. Rentrop, T. Moebus, B. Abendroth, R. Strohmeyer, A. Schmid, T. Weling, J. Hanzig, F. Hanzig, H. Stöcker, D. C. Meyer, Atomic layer deposition of strontium titanate films from Sr(<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>Cp)<sub>2</sub>, Ti[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O, *THIN SOLID FILMS* 550 (2014) 53–58.
- [182] M. Dopita, D. Rafaja, C. Wüstefeld, M. Ružička, V. Klemm, D. Heger, G. Schreiber, M. Šíma, Interplay of microstructural features in Cr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N and Cr<sub>1-x-y</sub>Al<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>N nanocomposite coatings deposited by cathodic arc evaporation, *SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY* 202 (14) (2008) 3199–3207.
- [183] D. Rafaja, C. Wüstefeld, C. Baetz, V. Klemm, M. Dopita, M. Motylenko, C. Michotte, M. Kathrein, Effect of internal interfaces on hardness and thermal stability of nanocrystalline Ti<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>N coatings, *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A* 42 (3) (2011) 559–569.
- [184] H. Ledbetter, M. Lei, S. Kim, Elastic constants, debye temperatures, and electron-phonon parameters of superconducting cuprates and related oxides, *PHASE TRANSITIONS: A MULTINATIONAL JOURNAL* 23 (1) (1990) 61–70.
- [185] H. M. Christen, E. D. Specht, S. S. Silliman, K. Harshavardhan, Ferroelectric and antiferroelectric coupling in superlattices of paraelectric perovskites at room temperature, *Physical Review B* 68 (2) (2003) 020101.
- [186] D. de Ligny, P. Richet, High-temperature heat capacity and thermal expansion of SrTiO<sub>3</sub> and SrZrO<sub>3</sub> perovskites, *PHYSICAL REVIEW B* 53 (6) (1996) 3013.
- [187] C. M. Brooks, L. F. Kourkoutis, T. Heeg, J. Schubert, D. A. Muller, D. G. Schlom, Growth of homoepitaxial SrTiO<sub>3</sub> thin films by molecular-beam epitaxy, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 94 (16) (2009) 162905.
- [188] Anton Paar GmbH, Anton-Paar-Str. 20, 8054 Graz, Österreich, Instruction Manual DHS 1100 Domed Hot Stage (2014).

- [189] Y. Okada, Y. Tokumaru, Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 56 (2) (1984) 314–320.
- [190] V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, Y. Liang, E. M. Adams, Z. Yu, R. Droopad, Direct observation of atomic disordering at the SrTiO<sub>3</sub>/Si-interface due to oxygen diffusion, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 80 (10) (2002) 1803–1805.
- [191] B. Dam, J. H. Rector, J. Johansson, S. Kars, R. Griessen, Stoichiometric transfer of complex oxides by pulsed laser deposition, *APPLIED SURFACE SCIENCE* 96 (1996) 679–684.
- [192] J. W. Reiner, A. M. Kolpak, Y. Segal, K. F. Garrity, S. Ismail-Beigi, C. H. Ahn, F. J. Walker, Crystalline oxides on silicon, *ADVANCED MATERIALS* 22 (26-27) (2010) 2919–2938.
- [193] M. El Kazzi, G. Delhaye, C. Merckling, E. Bergignat, Y. Robach, G. Grenet, G. Hollinger, Epitaxial growth of SrO on Si (001): Chemical and thermal stability, *JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY A: VACUUM, SURFACES, AND FILMS* 25 (6) (2007) 1505–1511.
- [194] B. E. Deal, A. S. Grove, General relationship for the thermal oxidation of silicon, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 36 (12) (1965) 3770–3778.
- [195] N. Alimardani, J. M. McGlone, J. F. Wager, J. F. Conley Jr., Conduction processes in metal–insulator–metal diodes with Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> insulators deposited by atomic layer deposition, *JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY A* 32 (1) (2014) 01A122.
- [196] V. Stevanović, S. Lany, D. S. Ginley, W. Tumas, A. Zunger, Assessing capability of semiconductors to split water using ionization potentials and electron affinities only, *PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS* 16 (8) (2014) 3706–3714.
- [197] I. Milošv, H.-H. Strehblow, B. Navinšek, M. Metikoš-Huković, Electrochemical and thermal oxidation of TiN coatings studied by XPS, *SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS* 23 (7-8) (1995) 529–539.
- [198] G. S. Lujan, T. Schram, L. Pantisano, J. C. Hooker, S. Kubicek, E. Rohr, J. Schuhmacher, O. Kilpelä, H. Sprey, S. De Gendt, K. de Meyer, Impact of ALCVD and PVD titanium nitride deposition on metal gate capacitors, in: *Proceedings of the ESSDERC*, (2002), 583–6.

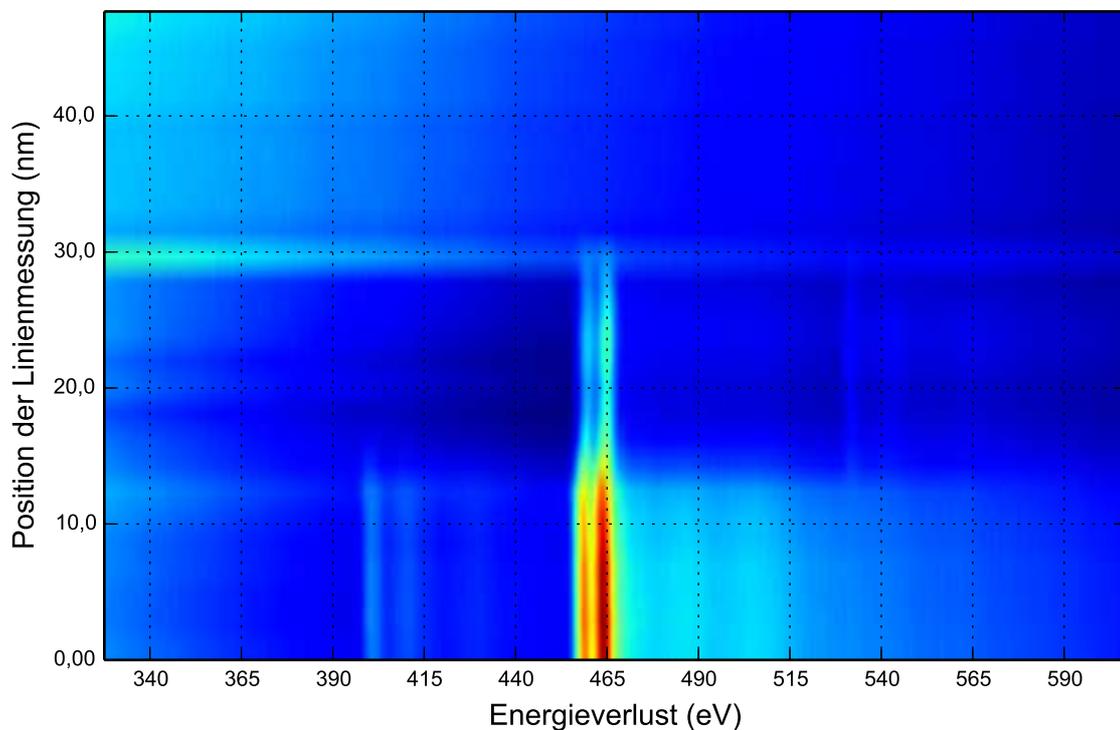
- [199] A. Kerber, E. Cartier, R. Degraeve, P. J. Roussel, L. Pantisano, T. Kauerauf, G. Groeseneken, H. E. Maes, U. Schwalke, Charge trapping and dielectric reliability of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gate stacks with TiN electrodes, *IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES* 50 (5) (2003) 1261–1269.
- [200] Y. Oishi, W. D. Kingery, Self-Diffusion of Oxygen in Single Crystal and Polycrystalline Aluminum Oxide, *THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS* 33 (2) (1960) 480–486.
- [201] T. B. Gruenwald, G. Gordon, Oxygen diffusion in single crystals of titanium dioxide, *JOURNAL OF INORGANIC AND NUCLEAR CHEMISTRY* 33 (4) (1971) 1151–1155.
- [202] H. Mähne, Ergebnisse der *I-U*-Charakterisierung für die Platin|Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Metall-Stapel (Metall = Platin, Aluminium und Titan), Private Kommunikation (2013).
- [203] B. Avasarala, P. Haldar, Electrochemical oxidation behavior of titanium nitride based electrocatalysts under PEM fuel cell conditions, *ELECTROCHIMICA ACTA* 55 (28) (2010) 9024–9034.
- [204] S. Gemming, H. Schmidt, P. Zahn, Helmholtz Virtual Institute MEMRIOX: Annual Report, October 2013 – September 2014, HGF reference number: VH-VI-422 (2014).
- [205] D.-H. Kwon, K. M. Kim, J. H. Jang, J. M. Jeon, M. H. Lee, G. H. Kim, X.-S. Li, G.-S. Park, B. Lee, S. Han, M. Kim, C. S. Hwang, Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO<sub>2</sub> resistive switching memory, *NATURE NANOTECHNOLOGY* 5 (2) (2010) 148–153.
- [206] H. Mähne, S. Slesazeck, S. Jakschik, I. Dirnstorfer, T. Mikolajick, The influence of crystallinity on the resistive switching behavior of TiO<sub>2</sub>, *MICROELECTRONIC ENGINEERING* 88 (7) (2011) 1148–1151.
- [207] C. Hu, M. D. McDaniel, A. Posadas, A. A. Demkov, J. G. Ekerdt, E. T. Yu, Highly controllable and stable quantized conductance and resistive switching mechanism in single-crystal TiO<sub>2</sub> resistive memory on silicon, *NANO LETTERS* 14 (8) (2014) 4360–4367.
- [208] B. Abendroth, Röntgenpolfigurmessungen für die 111- und 200-TiN- sowie 101-, 200- und 211-TiO<sub>2</sub>-Reflexe, Private Kommunikation (2014).
- [209] Y. Kajikawa, S. Noda, H. Komiyama, Comprehensive perspective on the mechanism of preferred orientation in reactive-sputter-deposited nitrides, *Journal of*

- Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 21 (6) (2003) 1943–1954.
- [210] J. Pelleg, L. Zevin, S. Lungo, N. Croitoru, Reactive-sputter-deposited tin films on glass substrates, *Thin Solid Films* 197 (1-2) (1991) 117–128.
- [211] J. Kim, J. Achenbach, P. Mirkarimi, M. Shinn, S. Barnett, Elastic constants of single-crystal transition-metal nitride films measured by line-focus acoustic microscopy, *Journal of applied physics* 72 (5) (1992) 1805–1811.
- [212] W. Meng, G. Eesley, Growth and mechanical anisotropy of tin thin films, *Thin Solid Films* 271 (1-2) (1995) 108–116.
- [213] R. L. Penn, J. F. Banfield, Formation of rutile nuclei at anatase {112} twin interfaces and the phase transformation mechanism in nanocrystalline titania, *American Mineralogist* 84 (5-6) (1999) 871–876.
- [214] J. H. Westbrook (Ed.), *Moffatt's Handbook of Binary Phase Diagrams*, Vol. 5, Genium Publishing Corporation, (1976).

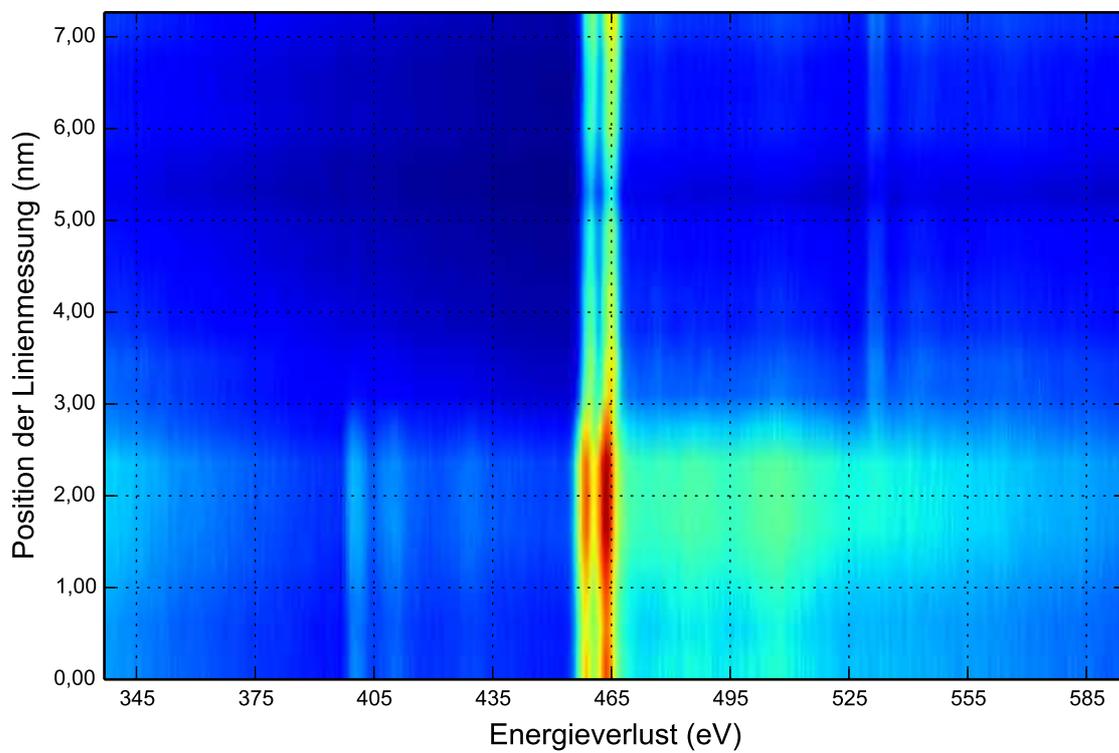


# Anhang

## 2D-Darstellung der EELS-Linienmessung



**Abb. 10.1:** Zweidimensionale Darstellungen der Linienmessung für den TEM-Termin 1 mit 25 Schritten. Die Position des Elektronenstrahles auf der Probe ist als Projektion auf die Grenzflächennormale dargestellt. Die Gesamtlänge der Linie ändert sich damit von 48,99 nm zu 47,68 nm. Deutlich erkennbar sind die TiN|TiO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub>|Au Grenzfläche bei 14 nm bzw. 30 nm. Während im Titanitrid (unterhalb von 14 nm) die N-K- und die Ti-L<sub>3,2</sub>- und im Titanoxid die Ti-L<sub>3,2</sub>- und O-K-Kante erkennbar sind, verfügt die Goldelektrode im aufgenommenen Energiebereich über keine Ionisationskanten.



**Abb. 10.2:** Zweidimensionale Darstellungen der Linienmessung für den TEM-Termin 3 mit 20 Messpunkten. Die Position des Elektronenstrahles auf der Probe ist als Projektion auf die Grenzflächennormale dargestellt. Die Gesamtlänge der Linie ändert sich damit von 48,40 nm auf 7,27 nm.

## Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten:

- Jozef Veselý (Basis der Programmierung für die EELS/EDX-Auswertebibliothek in Python)

Weitere Personen waren an der Abfassung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt.

Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Weitere Personen haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die nicht als solche kenntlich gemacht worden sind. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

30. Juni 2017

Florian Hanzig