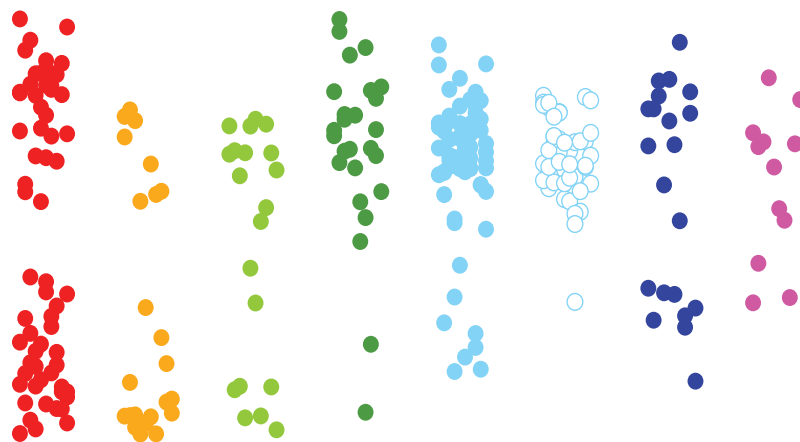

Zusammensetzung von dünnen Schichten im System SrTiO_3 – BaTiO_3

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation von Karsten Walter Rachut aus Groß-Gerau
November 2019 – Darmstadt – D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



Zusammensetzung von dünnen Schichten im System $\text{SrTiO}_3 - \text{BaTiO}_3$

Genehmigte Dissertation von Karsten Walter Rachut aus Groß-Gerau

1. Gutachten: Prof. Dr. Andreas Klein
2. Gutachten: Prof. Dr. Wolfgang Donner

Tag der Einreichung: 31. Oktober 2019

Tag der Prüfung: 15. August 2019

Darmstadt – D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-94568

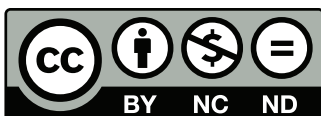
URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/9456>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 4.0 International

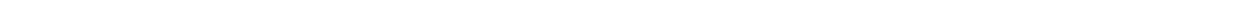
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 15. August 2019

(Karsten Walter Rachut)



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	7
I	Grundlagen und Methodik	11
2	Physikalische Grundlagen	13
2.1	Dielektrika	13
2.2	Dielektrische Eigenschaften	14
3	Materialien	19
3.1	Das System SrTiO_3 - BaTiO_3	19
3.2	Nicht-Stöchiometrie in BST	26
3.3	Platin	28
3.4	Substratmaterialien	29
4	Experimentelle Grundlagen	31
4.1	Magnetron-Kathodenzerstäubung	31
4.2	Photoelektronen-Spektroskopie	32
4.3	Röntgenbeugung	36
4.4	Transmissionselektronenmikroskopie	39
4.5	Rasterkraftmikroskopie	40
4.6	Ellipsometrie	40
4.7	Strom-/Spannungsmessungen	41
4.8	Impedanzspektroskopie	41
5	Durchführung	47
5.1	Schichtherstellung	47
5.2	Charakterisierung	50
II	Ergebnisse, Auswertung und Diskussion	59
6	Platin-Elektroden für BST-Kondensatoren	61
6.1	Stand der Technik	61
6.2	Neue Substratmaterialien für Platin-Schichten	63
6.3	Zusammenfassung	73

7	Struktur von BST Schichten	75
7.1	Schichtdickenmessung	75
7.2	Abhängigkeit von der Substrattemperatur	77
7.3	Abhängigkeit von der Substratorientierung	79
7.3.1	Abhängigkeit von Substratorientierung und Depositionstemperatur	85
7.4	Abhängigkeit von Depositionsabstand am Beispiel STO	87
7.4.1	TEM-Untersuchungen	90
7.5	Abhängigkeit vom Prozessgas	94
7.6	Zusammenfassung der strukturellen Untersuchungen	98
8	Zusammensetzung von dünnen Schichten im System SrTiO₃-BaTiO₃	101
8.1	Charakterisierung der Zusammensetzung durch XPS	101
8.2	Vergleich der Volumen- und Oberflächenzusammensetzungen	105
8.3	Abhängigkeit der Zusammensetzung von den Depositionsparametern	107
8.3.1	Abhängigkeit vom Target	107
8.3.2	Abhängigkeit vom Depositionsabstand	111
8.3.3	Abhängigkeit von der Substrattemperatur	116
8.3.4	Abhängigkeit vom Sauerstoff-Einlass	120
8.3.5	Abhängigkeit von der Substratorientierung	122
8.4	Phasen von nicht-stöchiometrischen BST-Schichten	125
8.5	Zusammenfassung	135
9	Elektrische und dielektrische Eigenschaften	139
9.1	Elektrische Charakterisierung der BST-Kondensatoren	139
9.2	Dielektrische Charakterisierung der BST-Kondensatoren	146
9.2.1	Exemplarische Impedanzmessungen eines BST-Kondensators	146
9.2.2	Spannungsabhängige Impedanzmessungen im System STO-BTO	151
9.2.3	Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften vom Ba/Sr-Verhältnis	157
9.2.4	Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften von der Schichtdicke	159
9.2.5	Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften vom B/A-Verhältnis	161
9.2.6	Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften von der Pt-Substratorientierung	164
9.2.7	Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften vom Ausheizschritt	166
9.2.8	Untersuchungen der dielektrischen Eigenschaften von STO	168
9.3	Zusammenfassung	177
10	Zusammenfassung	181
A	Anhang	187
A.1	Elektronische Struktur von nichtstöchiometrischen BST-Schichten	187
A.1.1	Bindungsenergien BST	187
A.1.2	Ba 3d	189
A.1.3	Sr 3d	192

A.1.4	Ti 2p	196
A.1.5	O 1s	196
A.1.6	Valenzbandregion	198
Literaturverzeichnis		201
Abbildungsverzeichnis		226
Tabellenverzeichnis		231
Lebenslauf		232



1 Einleitung und Motivation

In der heutigen Zeit basieren drahtlose Kommunikations- und Informationssysteme größtenteils auf Mikrowellentechnologien. Diese Technologien stehen dabei weiter im Fokus von Forschung und Entwicklung, da die Anforderungen der Gesellschaft an diesen Technologiesektor ständig wachsen. Mögliche Anwendungsbereiche sind zum Beispiel drahtlose Sensoren-Netzwerke, Sicherheitssysteme, Monitoring für den Automobil-, Medizin- oder Umweltbereich sowie RFID-tags (engl. *radio-frequency identification*) [1]. Eine wichtige Triebkraft für die Entwicklung solcher Systeme ist die Miniaturisierung bei gleichzeitiger Kostenminimierung, das heißt eine Integration von Mikrowellenbauteilen in mikroelektronische Schaltkreise. Gleichzeitig wird eine Erhöhung der Funktionalität einzelner Bauteile angestrebt. Für Mobilfunkgeräte sind beispielsweise Kommunikationsfähigkeiten für verschiedene Frequenzen notwendig. Wird ein dielektrischer Resonator verwendet, welcher nur eine Resonanzfrequenz besitzt, ist für jedes Frequenzband eine separate Sende- und Empfangseinheit notwendig. Abstimmbare Mikrowellenbauteile auf Basis von ferroelektrischen Materialien, welche eine feldabhängige Permittivität zeigen, können eingesetzt werden um die Funktionalität zu erhöhen. Mit ferroelektrischen Materialien kann ein so genannter Varaktor hergestellt werden, ein Kondensator mit veränderbarer Kapazität. Die erhöhte Funktionalität eines Varaktors im Vergleich zu einem dielektrischen Resonator kann sich dann in einer Platz- und Gewichtseinsparung sowie einem geringeren Energieverbrauch im Bauteil äußern.

Varaktoren können entweder mit Ferroelektrika, Halbleiterdioden oder durch die Verwendung eines Mikro-Elektro-Mechanischen Systems (MEMS) hergestellt werden. MEMS Varaktoren zeigen dabei niedrige dielektrische Verluste bei vergleichsweise langsamen Ansprechzeiten. Problematisch sind dabei Umwelteinflüsse, da MEMS Varaktoren sehr anfällig gegenüber Temperatur, Feuchtigkeit und Vibrationen sind und sich nur bedingt für den mobilen Einsatz eignen [2]. Halbleiter-Varaktoren (z.B. auf Basis von Galliumarsenid GaAs) zeigen hohe Steuerbarkeiten und geringe Verluste im niedrigen Mikrowellenbereich unterhalb von 20 GHz [3], daher wird der Einsatz von ferroelektrischen Varaktoren bei hohen Frequenzen bevorzugt. Varaktoren auf Basis von Ferroelektrika zeigen darüber hinaus leistungsfreie und schnelle Abstimmbarkeiten ($\approx 10^{-9}$ s [4]) bei hohen Steuerbarkeiten und niedrigen Kontrollspannungen. Zudem sind die Herstellungskosten für ferroelektrische Varaktoren im Vergleich zu den beiden anderen Varaktor-Klassen niedrig.

Ferroelektrische Varaktoren kommen in modernen Kommunikationssystemen zum Einsatz für die Abstimmung von Anpassnetzwerken [5, 6], als Phasenschieber für Antennenarrays [7, 8] oder steuerbare Filter [9, 10]. Als vielversprechendes Material hat sich Bariumstrontiumtitanat $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (BST) etabliert [2, 11, 12]. Das Material weist dabei eine vollständige Mischbarkeit von Strontiumtitanat SrTiO_3 (STO) bis zu Bariumtitanat BaTiO_3 (BTO) auf. Durch das Anlegen eines Steuerfeldes kann die Permittivität von BST bis auf ein Zehntel des Ausgangswerts ohne Steuerfeld gesenkt werden [13]. Wird das Material als Dickschicht verwendet, sind hohe

Steuerspannung notwendig, was den Einsatz für mobile Anwendungen beschränkt. Werden dagegen niedrige Elektrodenabstände in der Parallelplattengeometrie von ca. 200–500 nm durch die Herstellung von Dünnschichten realisiert, resultiert dies in einer Reduzierung der notwendigen Steuerspannung. Im Vergleich zu den Dickschichten zeigen die Dünnschichten darüber hinaus eine geringere Temperaturabhängigkeit der Permittivität. Allerdings zeigen Bauteile auf der Basis von (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten noch höhere Verluste. Daher steht die Optimierung von Grenzflächen, Mikrostruktur, Schichtzusammensetzung und Substrateigenschaften eines (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichtvaraktors im Mittelpunkt von Forschung und Entwicklung.

Für das Materialsystem (Ba,Sr)TiO₃ wurden in dieser Arbeitsgruppe bereits zwei Doktorarbeiten von SCHAFRANEK [14] und LI [15] angefertigt. Die Ergebnisse beider Arbeiten stellten den Ausgangspunkt für die weitere Optimierung des Materials (Ba,Sr)TiO₃ in der vorliegenden Arbeit für den Einsatz in abstimmbaren Mikrowellenbauteilen dar. Die Kernergebnisse werden im Folgenden kurz angeführt. In beiden Arbeiten wurden die (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten wie in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe der Radiofrequenz-Magnetronkathodenzerstäubung (engl. *RF-Magnetron Sputtering*) hergestellt.

In der Arbeit von SCHAFRANEK wurde der Einfluss der Depositionsparameter während der Schichtabscheidung auf die Struktur und die dielektrischen Eigenschaften der (Ba,Sr)TiO₃-Schichten untersucht. Dabei wurde vor allem das Materialsystem Ba_xSr_{1-x}TiO₃ mit Platin als Elektrodenmaterial betrachtet, wobei die Charakterisierung größtenteils mit Hilfe der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS¹) durchgeführt wurde. Dabei wurden insbesondere die Kontakt- und Grenzflächeneigenschaften zu den Elektrodenmaterialien Platin, Gold und Kupfer untersucht. Es wurde festgestellt, dass vor allem die Depositionsrate während der Schichtabscheidung des (Ba,Sr)TiO₃ die Stöchiometrie der Schicht stark beeinflusst. Entweder wird nach der Abscheidung eine titanreiche Zusammensetzung mit geringer Steuerbarkeit und niedrigen Verlusten oder eine stöchiometrische Zusammensetzung mit umgekehrt hoher Steuerbarkeit bei erhöhten Verlusten vorliegen. Darüber hinaus wurden Varaktoren auf (Ba,Sr)TiO₃-Basis im Mikrowellenbereich untersucht. In der Arbeit von LI wurden vor allem die Systeme BST/Pt, BST/Al₂O₃ und BST/ITO (Indium-Zinn-Oxid) bezüglich der Grenzflächen-, elektrischen und dielektrischen Eigenschaften untersucht. Aluminiumoxid wurde dabei als Pufferschicht zwischen BST und Pt verwendet, und die Untersuchungen zeigten, dass es möglich ist an der BST/Al₂O₃-Grenzfläche Ladungen zu speichern. Zusätzlich führt die Implementierung einer solchen Pufferschicht zu einer Reduzierung der dielektrischen Verluste.

Parallel zu dieser Arbeit wurde dabei eine Doktorarbeit von BAYER [16] angefertigt, welche sich vor allem auf die Untersuchung der Ladungstransportmechanismen in (Ba,Sr)TiO₃ fokussiert. Dort konnte erstmals eine eindeutige Korrelation zwischen Ladungsträgerbeweglichkeiten und dem dielektrischen Verlust hergestellt werden. Zudem wurden dort ausführliche Untersuchungen zu Leckströmen an (Ba,Sr)TiO₃-Parallelplattenkondensatoren durchgeführt. In Zusammenarbeit mit BAYER konnte eine optimierte Messgeometrie für die dielektrische Charakterisierung

¹ engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*

der (Ba,Sr)TiO₃-Kondensatoren erarbeitet werden. Zudem wurden die Erkenntnisse der Arbeit gruppenintern auf die jeweils andere Arbeit übertragen.

Die Arbeiten von SCHAFRANEK und LI zeigten die grundlegende Eignung von (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten für den Einsatz in Mikrowellenbauteilen. Dennoch blieben Ansatzpunkte für eine weitere Optimierung des Materialsystems, beziehungsweise des gesamten Parallelplattenkondensators Pt/BST/Pt bestehen. Diese basieren vor allem auf zwei entscheidenden Fragestellungen, die bisher noch nicht geklärt sind. Zum Einen ist die Kontrolle der Stöchiometrie durch die Depositionseigenschaften der Magnetron-Kathodenzerstäubung noch nicht vollständig verstanden. Der Prozess könnte sich in Zukunft für eine kostengünstige Herstellung integrierter Mikrowellenbauteile eignen. Daher ist eine präzise Prozesskontrolle und die Kenntnis der Auswirkungen dieser auf die Schicht- und Bauteileigenschaften unerlässlich. Zum Anderen ist die Vorhersagbarkeit der dielektrischen Eigenschaften noch nicht ausreichend gegeben. Auch hier müssen für eine wirtschaftlich interessante Anwendung des Materialsystems weitere Erkenntnisse erzielt werden. Aufbauend auf den Erkenntnissen der vorangegangenen Doktorarbeiten wird dabei in dieser Arbeit untersucht, inwiefern sich Varaktoren mit hohen Steuerbarkeiten und niedrigen dielektrischen Verlusten realisieren lassen.

Das Ziel dieser Arbeit besteht darin die möglichen Einflussgrößen während der Schichtabscheidung systematisch zu untersuchen und dabei die Auswirkungen auf die dielektrischen Eigenschaften zu bestimmen. SCHAFRANEK stellte mit seinen Untersuchungen die Vermutung auf, dass die Stöchiometrieviation in der (Ba,Sr)TiO₃-Schicht auf eine Re-Evaporation von Barium und Strontium während der Abscheidung zurückzuführen ist. Als wichtige Einflussgröße wurde dabei der Abstand zwischen Substrat und Target identifiziert, welcher maßgeblich die Depositionsrate beeinflusst. Zudem weisen Barium und Strontium verschiedene Dampfdrücke auf, so dass sich ein unterschiedliches Ba/Sr-Verhältnis des Targets auch auf die Schichteigenschaften auswirkt. Darüber hinaus wird der Einfluss der Oberflächenorientierung der (Ba,Sr)TiO₃-Schicht auf die Schichtzusammensetzung und die dielektrischen Eigenschaften erstmals untersucht. Weiterhin wird der Einfluss des Sauerstoffgehalts im Prozessgas während der Schichtabscheidung näher untersucht. Eine verbesserte Kenntnis der unterschiedlichen Einflussgrößen könnte so für die kontrollierte Herstellung von (Ba,Sr)TiO₃-Varaktoren verwendet werden.

Aus dieser Fragestellung ergibt sich folgende Vorgehensweise: Für eine definierte Ausgangssituation werden Platin-Substrate mit verschiedenen Orientierungen entwickelt. Auf diesen Substraten werden (Ba,Sr)TiO₃-Schichten bei verschiedenen Depositionsparametern hergestellt, wobei vor allem der Target-Substrat-Abstand sowie der Sauerstoffgehalt im Prozessgas variiert wird. Zusätzlich werden verschiedene Ba/Sr-Verhältnisse im Targetmaterial verwendet. Der Einfluss der Substratorientierung wird durch die Abscheidung auf verschiedenen Substratorientierungen untersucht. Die hergestellten Schichten werden in Hinblick auf ihre Struktur, Zusammensetzung und ihre elektrischen und dielektrischen Eigenschaften untersucht. Zur Charakterisierung wurden in der vorliegenden Arbeit vor allem die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS), Röntgenbeugung (XRD²) sowie die Impedanzspektroskopie verwendet. Die Kombination dieser Charakteri-

² engl. X-ray diffraction

sierungsmethoden ermöglicht eine Korrelation zwischen Stöchiometrie, Schichtstruktur und den dielektrischen Eigenschaften und bildet den zentralen Schwerpunkt dieser Arbeit.

Teil I

Grundlagen und Methodik

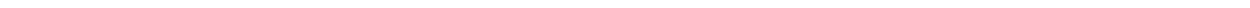
In Teil **1 Grundlagen und Methodik** dieser Arbeit werden die physikalischen Grundlagen behandelt sowie die Eigenschaften der verwendeten Materialien beschrieben. Die experimentellen Methoden zur Untersuchung des Materials Bariumstrontiumtitanat werden vorgestellt sowie die experimentelle Vorgehensweise.

Kapitel **2 Physikalische Grundlagen** enthält eine kurze Beschreibung der dielektrischen Eigenschaften von Materialien. Ein Teil befasst sich mit den intrinsischen und extrinsischen Verlusten von dielektrischen Materialien.

In Kapitel **3 Materialien** wird das verwendete Dielektrikum $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ mit den Phasendiagrammen und physikalischen Eigenschaften vorgestellt. Zusätzlich werden die grundlegenden strukturellen und dielektrischen Eigenschaften betrachtet und wichtige Begriffe wie Steuerbarkeit, Qualitätsfaktor und der Bewertungsfaktor erläutert. Das Kapitel wird vervollständigt durch die Beschreibung des verwendeten Elektrodenmaterials Platin, sowie der verwendeten Substratmaterialien Magnesiumoxid und Aluminiumoxid.

Kapitel **4 Experimentelle Grundlagen** stellt die in dieser Arbeit verwendeten Methoden vor. Es wird zunächst eine Beschreibung der verwendeten Depositionstechnik der Magnetron-Kathodenzerstäubung gegeben. Die Grundlagen der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie, Röntgenbeugung, Transmissionselektronenmikroskopie sowie der Schichtdickenmessung werden vorgestellt. Den Abschluß bilden die Beschreibung der Strom-/Spannungsmessungen und der Impedanzspektroskopie.

Kapitel **5 Durchführung** erläutert detailliert die experimentelle Vorgehensweise von der Schichtherstellung bis zur abschließenden Charakterisierung der $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ -Kondensatoren.



2 Physikalische Grundlagen

2.1 Dielektrika

Als Dielektrika werden allgemein nichtleitende Materialien bezeichnet, welche in einem elektrischen Feld eine Polarisierung P zeigen. [17]. Die Polarisierung ist definiert als das Dipolmoment pro Volumeneinheit. Wird der Zwischenraum zweier Kondensatorplatten mit einem Dielektrikum gefüllt, kann dies zur Erhöhung der Kapazität des Kondensators, also der speicherbaren Ladung, genutzt werden. Die Ladungsträger in Dielektrika sind im Allgemeinen nicht frei beweglich. Ein Dielektrikum kann aufgrund seiner Kristallsymmetrie piezoelektrisch sein, zusätzlich tritt für bestimmte Kristallklassen neben dem piezoelektrischen Effekt auch der pyroelektrische Effekt auf. Beim Piezoeffekt werden durch eine mechanische Deformation des Materials Ladungen verschoben, so dass ein elektrisches Feld entsteht. Für den piezoelektrischen Effekt ist eine polare Achse notwendig, d.h. zwei nicht gleichwertige Achsen, woraus sich bei einer mechanischen Deformation eine asymmetrische Ladungsverteilung ergibt. Besitzt die Kristallklasse dagegen ein Inversionszentrum, weist sie keine Piezoelektrizität auf. Neben den 11 Kristallklassen mit Inversionszentrum zeigt auch die Raumgruppe 432 keine polare Achse und somit auch keinen piezoelektrischen Effekt [18].

Von den verbleibenden 20 piezoelektrischen Kristallklassen weisen 10 nur eine einzige polare Achse und daraus resultierend eine spontane Polarisierung, d.h. ein permanentes Dipolmoment auf. Dabei fallen die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen einer Elementarzelle auch bei Entfernen des elektrischen Feldes nicht zusammen. Diese Materialien werden als Pyroelektrika bezeichnet, da sich durch die thermische Ausdehnung des Kristallgitters die Polarisierung ändert. Kann die Richtung des permanenten Dipolmoments durch das Anlegen eines elektrischen Feldes geändert werden, wird vom Ferroelektrizität gesprochen [18].

Die bekanntesten ferroelektrischen Materialien sind die Ionenkristalle Bariumtitanat BaTiO_3 und Blei-Zirkonat-Titanat $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, welche beide die Perowskit-Kristallstruktur aufweisen [19]. Beide Materialien werden für gewöhnlich der so genannten Verschiebungsklasse von Ferroelektrika zugeordnet, daneben existiert noch die Ordnung-Unordnung-Klasse [20]. Materialien der Verschiebungsklasse weisen oberhalb der Curie-Temperatur T_C eine paraelektrische und zentrosymmetrische Kristallstruktur auf. Das bedeutet die spontane Polarisierung hängt stark von der Temperatur ab, unterhalb von T_C erfolgt eine Phasenumwandlung in die ferroelektrische Phase. Diese Phasenumwandlung kann phänomenologisch durch die GINZBURG-LANDAU-Theorie beschrieben werden [21]. Im Fall von BaTiO_3 befindet sich das Titan-Ion in der paraelektrischen Phase im Zentrum der Elementarzelle. Wird die Curie-Temperatur T_C unterschritten, verschiebt sich das Titan-Ion in Richtung der c-Achse aus dem Zentrum heraus, was zu einem permanenten Dipolmo-

ment führt. Diese Größe ist dabei nicht messbar, dagegen kann die Summe aller Dipolmomente, die spontane Polarisation P über Messungen bestimmt werden. Für die ferroelektrische Phase wird dabei eine charakteristische Hystereseschleife in Abhängigkeit des elektrischen Feldes gemessen. Eine schematische Darstellung des Verlaufs der Polarisation und der Permittivität ϵ_r für ein lineares Dielektrikum und ein Ferroelektrikum in der ferroelektrischen sowie in der paraelektrischen Phase sind in Abb. 2.1 gezeigt. Für die ferroelektrische Phase stellen dabei die remanente Polarisation P_r sowie die Koerzitivfeldstärke E_c wichtige Kenngrößen dar.

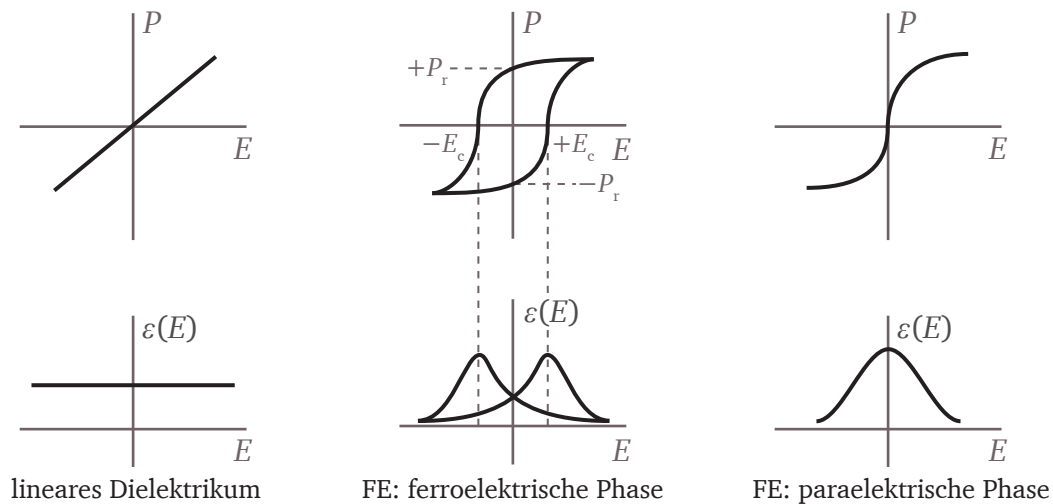


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Polarisation und der Permittivität ϵ_r für ein lineares Dielektrikum sowie eine Ferroelektrikum (FE) in der ferroelektrischen und paraelektrischen Phase. Für die ferroelektrische Phase ist eine charakteristische Hysteresese für Polarisation und Permittivität zu erkennen. Dabei bezeichnet P_r die remanente Polarisation, welche bei Abschalten des elektrischen Feldes verbleibt. Das Anlegen der Koerzitivfeldstärke E_c ist notwendig um die Gesamtpolarisation auf Null zu ändern.

Zur Anwendung kommen Ferroelektrika in der ferroelektrischen Phase vor allem als Piezoelektrika in Sensoren, Aktoren oder nichtflüchtigen Speichern [19]. Aufgrund des Hystereverhaltens kann die Permittivität je nach Richtung der spontanen Polarisation bei einer elektrischen Feldstärke zwei Werte annehmen und eignet sich so zum Aufbau logischer Systeme. Für die Entwicklung steuerbarer Mikrowellenbauteile werden dagegen eher Ferroelektrika in der paraelektrischen Phase eingesetzt. Dabei werden vor allem die hohen Permittivitäten und die nicht-linearen Effekte ausgenutzt. Für gewisse Einsatzbereiche der Mikrowellenbauteile, z.B. bei sehr hohen Frequenzen oberhalb von 10–20 GHz, könnten aber auch Ferroelektrika in der ferroelektrischen Phase Vorteile bieten [22].

2.2 Dielektrische Eigenschaften

Dielektrika werden größtenteils zur Modifizierung der dielektrischen Eigenschaften des Vakuums, z.B. zur Erhöhung der Kapazität eines Kondensators eingesetzt [21]. Werden die Schwerpunkte negativer und positiver Ladungen durch ein elektrisches Feld abgetrennt, wird dies als dielek-

trische Polarisation bezeichnet. Die dielektrische Polarisation \vec{P} eines homogenen und isotropen Dielektrikums ergibt sich aus:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (2.1)$$

Dabei bezeichnet die elektrische Feldkonstante ϵ_0 ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{As/Vm}$) die Permittivität des Vakuums und χ_e die elektrische Suszeptibilität. Die dielektrische Suszeptibilität χ_e beschreibt die Polarisierbarkeit eines Materials. Die gesamte dielektrische Verschiebung \vec{D} in einem Dielektrikum setzt sich zusammen aus der vom Vakuum verursachten Verschiebung sowie der Polarisation des Dielektrikums.

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} \quad (2.2)$$

Der Ausdruck $(1 + \chi_e)$ wird dabei als relative Permittivität ϵ_r bezeichnet und beschreibt das Verhältnis der Kapazitäten eines mit einem Dielektrikum gefüllten Kondensators und eines Kondensators im Vakuum.

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_{\text{Vak}}} \quad (2.3)$$

Für den Fall eines Parallelplattenkondensators lässt sich die relative Permittivität ϵ_r bei Kenntnis der Elektrodenfläche A , dem Abstand d zwischen beiden Platten und der gemessenen Kapazität C unter Vernachlässigung von Randeffekten wie folgt berechnen:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (2.4)$$

Die relative Permittivität ergibt sich aus der Ableitung der Polarisation nach dem elektrischen Feld (siehe Gl. 2.5). Ein lineares Dielektrikum, wie es in Abb. 2.1 gezeigt ist, zeigt mit ansteigendem Feld eine linear zunehmende Polarisation. Das bedeutet, für dieses Material ist die Permittivität ϵ_r eine Konstante. Wird dieses Verhalten mit einem harmonischen Oszillatormodell beschrieben bedeutet dies, dass die Rückstellkraft der Dipolmomente eine lineare Funktion der Auslenkung ist.

$$\epsilon_r = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{dP}{dE} \quad (2.5)$$

In einem ionischen Kristallgitter, zum Beispiel dem Perowskit-Gitter, führt das von benachbarten Ionen erzeugte lokale Feld zu einer nicht-linearen Rückstellkraft und als Folge daraus zu einer nicht-linearen Polarisation. Die Permittivität ist demnach keine Konstante mehr, sondern ändert sich mit dem elektrischen Feld. Dieser Effekt kommt besonders zum Tragen bei dünnen

Schichten, da dort im Gegensatz zu Keramiken sehr leicht hohe elektrische Felder erzeugt werden können. Der nichtlineare Zusammenhang zwischen elektrischem Feld und Polarisation wird durch die Steuerbarkeit der Kapazität beschrieben, welche im Kapitel 3 vorgestellt wird.

Wird ein Festkörper in ein elektrisches Wechselfeld gebracht, kommt es aufgrund beweglicher und gebundener Ladungen sowie Dipolen zu einer frequenzabhängigen Phasenverschiebung zwischen angelegtem elektrischen Feld und der Verschiebungsdichte D . Die frequenzabhängige Permittivität $\epsilon(\omega)$ ist eine komplexe Größe ohne Dimension und kann in den Realteil $\epsilon'(\omega)$ und Imaginärteil $\epsilon''(\omega)$ zerlegt werden. Zur Beschreibung der Verluste wird der Imaginärteil auf den Realteil normiert und als Verlustfaktor $\tan \delta$ bezeichnet:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'(\omega)} \quad (2.6)$$

Im Fall eines Dielektrikums beschreibt $\epsilon'(\omega)$ die Größe der im System gespeicherten Energie und $\epsilon''(\omega)$ wie verlustbehaftet das Material auf das äußere elektrische Feld reagiert. Das dielektrische Verhalten eines Materials ist dabei von der Frequenz abhängig. Je nach Frequenz treten unterschiedliche Phänomene wie elektronische Polarisation, ionische Polarisation, Orientierungspolarisation und Raumladungseffekte auf.

- $\omega < 10^4$ Hz: Grenzflächenpolarisationen können durch räumliche Variationen der Ladungsträgerdichte hervorgerufen werden. Solche Raumladungszonen können zum Beispiel durch Verarmungsrandschichten des Dielektrikums an der Elektrode oder Korngrenzen oder durch die Injektion von Ladungsträgern in Isolatoren über einen Ohmschen Kontakt entstehen. Dabei ist die Relaxationsfrequenz proportional zur Leitfähigkeit σ geteilt durch die Permittivität ϵ_r . Wird die Frequenz erhöht, können die Ladungsträger dem Feld nicht mehr folgen, die Permittivität ϵ_r sinkt und der Imaginärteil der relativen Permittivität zeigt ein Maximum.
- $\omega \approx 10^7$ Hz: Bei der sogenannten Orientierungspolarisation (Debye-Polarisation) werden permanente Dipole durch das elektrische Feld ausgerichtet.
- $\omega \approx 10^{12}$ Hz: In diesem Frequenzbereich werden bei ionischen Materialien positive und negative Untergitter gegeneinander verschoben (ionische Polarisation) und liefern so einen Beitrag zur Polarisation. Dabei handelt es sich um ein Resonanzphänomen.
- $\omega < 10^{19}$ Hz: Bei der elektronischen Polarisation folgen Elektronen der inneren Schalen dem elektrischen Feld und verschieben sich gegenüber dem positiven Atomkern. Die Absorption erfolgt bei der Resonanzfrequenz ω_0 .
- $\omega > 10^{19}$ Hz: Bei diesen hohen Frequenzen können die polarisierbaren Elemente dem elektrischen Feld nicht mehr folgen und die relative Permittivität geht gegen eins und entspricht damit der Permittivität des Vakuums.

Bei der Grenzflächenpolarisation und der Orientierungspolarisation handelt es sich um Relaxationsmechanismen, während es sich bei der ionischen und elektronischen Polarisation um einen Resonanzphänomen handelt. Der dielektrische Verlust ist besonders hoch in den Bereichen der

Relaxationsfrequenzen und der Resonanzfrequenzen. In realen System überlagern sich vor allem Orientierungspolarisation und Raumladungseffekte. Für ferroelektrische Materialien ergibt sich durch diese Überlagerungen ein nahezu konstanter Verlustfaktor für Frequenzen bis ca. 10 MHz [23]. Für die frequenzabhängigen Messungen in dieser Arbeit sind vor allem die Relaxationsprozesse von großer Bedeutung, während Resonanzphänomene eher vernachlässigt werden können.

Intrinsische und extrinsische Verluste

Neben der Betrachtung des dielektrischen Spektrums und der frequenzabhängigen Verluste ist eine Einteilung der dielektrischen Verluste in intrinsische und extrinsische Verlustmechanismen möglich. Eine Klassifizierung der Verlustmechanismen eines Dielektrikums in der paraelektrischen Phase wurde von GEVORGIAN [24] vorgenommen und ist in Abb. 2.2 dargestellt. Eine ausführliche Übersicht der einzelnen Verlustmechanismen findet sich in der Arbeit von TAGANTSEV *et al.* [25].

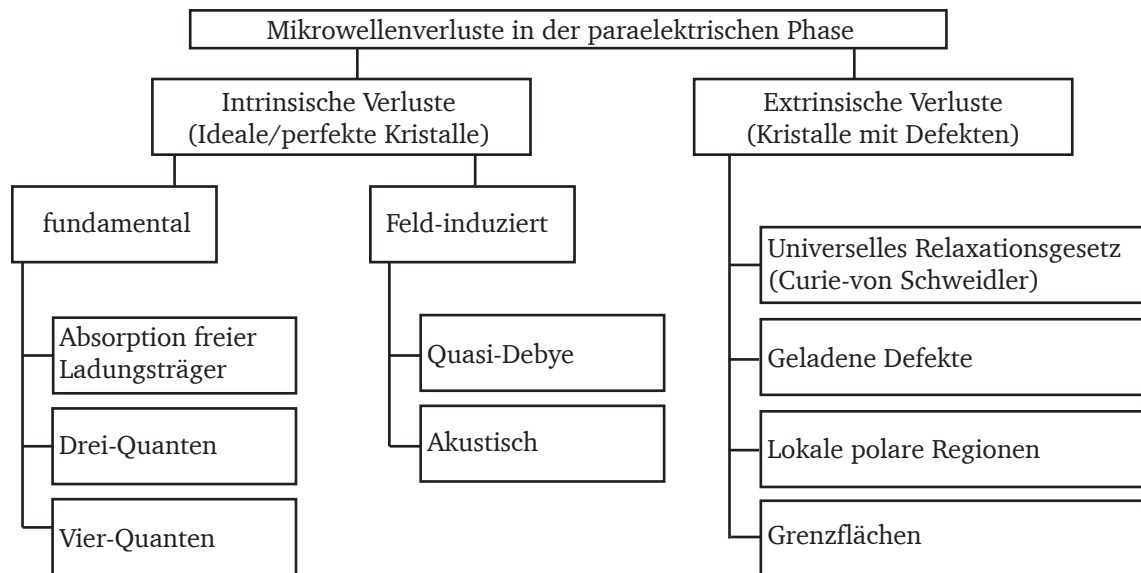


Abbildung 2.2: Gezeigt ist eine Übersicht der Verlustmechanismen in paraelektrischen Dielektrika nach GEVORGIAN [24].

In einem perfekten einkristallinen Ferroelektrikum in der paraelektrischen Phase sind die intrinsischen Verluste auf die Wechselwirkung zwischen dem angelegten Wechselfeld und den Phononen des Materials zurückzuführen. Diese intrinsischen Verlustmechanismen definieren das Minimum des Verlustfaktors. Der fundamentale Verlust entspricht einer Absorption des Energiequants des elektromagnetischen Feldes $\hbar\omega$ durch die thermischen Phononen, welche deutlich höhere Energien aufweisen. Durch die große Energiedifferenz existieren unterschiedliche Absorptionsmechanismen um die komplexe Energieerhaltung zu gewährleisten: 3-Quanten-Prozess (Wechselwirkung des $\hbar\omega$ -Quants mit zwei Phononen) [26, 27] und 4-Quanten-Prozess (Wechselwirkung des $\hbar\omega$ -Quants mit drei Phononen) [28, 29]. Mit zunehmender relativer Permittivität ϵ_r nehmen diese Verluste zu [27]. Aufgrund der typischerweise niedrigen Ladungsträgerkonzentrationen in Dielektrika können die Verluste durch Absorption von elektromagnetischer Energie durch freie Ladungsträger

in den meisten Fällen vernachlässigt werden [30]. Wird an einem Kristall mit Zentrosymmetrie ein elektrisches Feld angelegt, so verschieben sich die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen und es entsteht ein feld-abhängiges Dipolmoment. Die daraus resultierende Relaxation der Phononenverteilungsfunktion führt zu Verlusten, welche als Quasi-Debye-Verluste bezeichnet werden [25, 31]. Zudem können in dünnen Schichten diskrete akustische Verluste auftreten, welche auf Elektrostriktion und piezoelektrische Effekte zurückzuführen sind [32].

In realen Kristallen treten zusätzliche Verluste auf, welche mit Defekten in der Kristallstruktur assoziiert sind und als extrinsische Verluste bezeichnet werden. Für alle Dielektrika gilt der universelle Relaxationsmechanismus, welcher auf CURIE und VON SCHWEIDLER zurückgeht [33]. Als physikalische Ursache dieses Verhaltens wird dabei eine Variation der Barrieren / Aktivierungsenergien des Ladungsträgertransports angenommen [34]. Darüber hinaus spielen bei den extrinsischen Verlusten geladene Defekte eine große Rolle. Durch ein alternierendes elektrisches Feld werden die geladenen Defekte bewegt, was in der Bildung akustischer Wellen in der Frequenz des AC-Felds resultiert. Dies stellt einen zusätzlichen Verlust dar [35]. Daneben können lokale polare Regionen, welche zum Beispiel durch eine gestörte Kristallsymmetrie oder an Grenzflächen zwischen Phasen oder Korngrenzen entstehen können, einen Einfluss auf den dielektrischen Verlust haben [36]. Die Konzentration und Art der Defekte kann üblicherweise deutlich durch die Depositionsmethode und die Abscheideparameter der Dünnschichten variiert werden. Dadurch ist es zum Teil möglich Einfluss auf die Größe der extrinsischen Verluste zu nehmen. Dabei setzt sich der Gesamtverlust des Systems aus der Summe der verschiedenen Verlustmechanismen zusammen (siehe Gl. 2.7).

$$\tan \delta = \sum_i \tan \delta_i \quad (2.7)$$

Der größte Verlustmechanismus wird demnach den Gesamtverlust dominieren, wobei typischerweise die extrinsischen Verluste überwiegen. Der Einfluss sowohl intrinsischer als auch extrinsischer Verluste kann bei angelegtem elektrischen Feld deutlich werden: während der Einfluss intrinsischer Verluste steigt, nimmt der Einfluss der extrinsischen Verluste bei angelegtem Feld ab [2].

3 Materialien

In diesem Kapitel wird eine Übersicht über das verwendete Material $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ gegeben. Zusätzlich werden noch das Elektrodenmaterial Platin sowie die verwendeten Substratmaterialien vorgestellt.

3.1 Das System SrTiO_3 - BaTiO_3

Das Material Bariumstrontiumtitanat $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ stellt einen Mischkristall aus den Perowskiten Strontiumtitanat (SrTiO_3 , STO) und Bariumtitanat (BaTiO_3 , BTO) dar. Die Perowskite (der Name leitet sich ab von dem Mineral Perowskit CaTiO_3) mit der allgemeinen Struktur ABO_3 zählen zu den am häufigsten untersuchten Klassen der Ferroelektrika und Paraelektrika. Die vollständige Mischbarkeit beider Perowskite wurde im Jahr 1957 im Phasendiagramm von BASMAJIAN und DEVRIES [37] dokumentiert (siehe Abb. 3.1). In der kubischen Perowskit-Struktur besetzen die A-Ionen die Ecken der Elementarzelle, während die Sauerstoff-Ionen auf den Flächenmitten angeordnet sind. Das Zentrum wird von den B-Ionen besetzt. Dabei sind die A-Ionen zwölfmal mit Sauerstoff-Ionen koordiniert, die B-Ionen sind von sechs Sauerstoff-Ionen oktaedrisch umgeben. Häufig kristallisieren Verbindungen mit A-Kation und Sauerstoff-Anion in einer vergleichbaren Größe und einem deutlich kleineren B-Kation in der Perowskit-Struktur [38]. Über die Berechnung des Goldschmidtschen Toleranzfaktors t_G [39] nach Gleichung 3.1 kann aus geometrischen Überlegungen auf die Stabilität der Perowskit-Struktur geschlossen werden. Für die Berechnung werden die Atomradien der beteiligten Elemente auf den A- und B-Plätzen sowie des Sauerstoff-Anions (r_A , r_B , r_O) verwendet.

$$t_G = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (3.1)$$

Die ideale Stabilität der Perowskit-Phase ist dabei für die dichteste Kugelpackung bei einem Toleranzfaktor von eins gegeben. Bei einer Abweichung des Toleranzfaktors von eins kann es zu einer trigonal-prismatischen Verzerrung des Sauerstoffoktaeders um den B-Platz kommen [40]. Bei $t_G > 1$ erfolgt keine vollständige Ausfüllung des Sauerstoffoktaeders durch das B-Platz Atom, d.h. unterhalb einer kritischen Temperatur kann das B-Platz Atom entlang der c-Achse aus dem Zentrum gerückt werden, woraus sich eine erhöhte Tendenz zur Ferroelektrizität ergibt [41]. Für Strontiumtitanat SrTiO_3 beträgt $t_G = 0,97$ und für Bariumtitanat BaTiO_3 ist $t_G = 1,02$ [42, 43].

Die Kristallstruktur von $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ ist schematisch in Abb. 3.2 gezeigt. Dargestellt sind die kubische paraelektrische und die tetragonale ferroelektrische Perowskit-Phase, wobei Ba und Sr den A-Platz in den Ecken der Elementarzelle besetzen. Der Sauerstoff befindet sich in den Flächen-

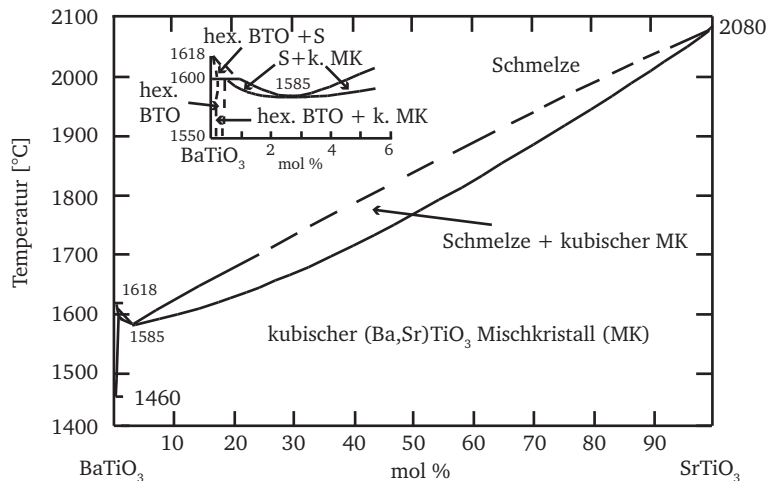


Abbildung 3.1: Phasendiagramm $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3$ nach [37]. $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ zeigt über den gesamten Konzentrationsbereich eine vollständige Mischbarkeit. Es kristallisiert beim Unterschreiten der Solidustemperatur als Mischkristall in der kubischen Perowskit-Struktur. Bei niedrigen Temperaturen findet zusätzlich ein Phasenübergang von der paraelektrischen kubischen Phase in eine ferroelektrische tetragonale Phase statt (siehe Abb. 3.3).

mitten. In der kubischen Phase befindet sich das Titanatom im Zentrum der Elementarzelle, für die tetragonale Phase kann das Titanatom zwei Positionen annehmen, welche entlang der c -Achse verschoben sind.

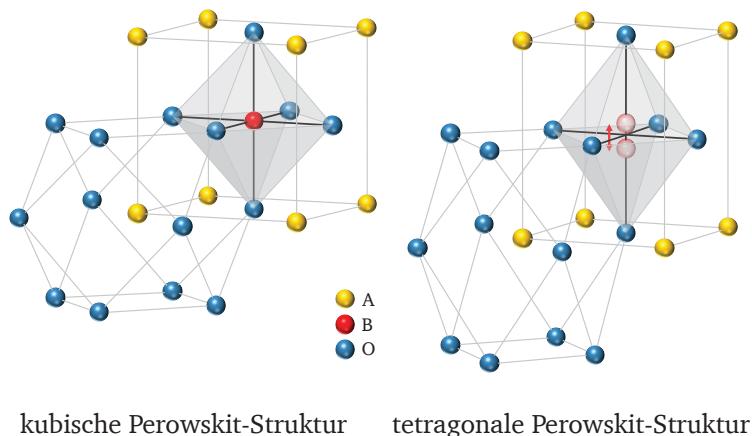


Abbildung 3.2: Gezeigt sind die kubische paraelektrische Perowskit-Phase sowie die tetragonale ferroelektrische Perowskit-Phase von BST. Zudem ist die Sauerstoff-Koordinierung von A-Platz (Ba,Sr) und B-Platz (Ti) gezeigt.

Die Gitterkonstante von SrTiO_3 beträgt $a = 0,3905 \text{ nm}$ [44], für BaTiO_3 beträgt $a = 0,39945 \text{ nm}$ und $c = 0,40334 \text{ nm}$ [45]. Die Mischkristalle $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ weisen entsprechend Gitterkonstanten innerhalb dieses Intervalls auf (siehe dazu auch Abb. 7.9, hier sind die Gitterkonstanten der verwendeten Materialien mitsamt ICDD *powder diffraction files* angegeben). Durch die Wahl des Ba/Sr-Verhältnisses können die strukturellen und dielektrischen Eigenschaften kontinuierlich zwischen SrTiO_3 und BaTiO_3 variiert werden [46–49]. Dies zeigt sich z.B. durch die abfallende Temperatur des Phasenübergangs zwischen ferroelektrischer und paraelektrischer Phase (Curie-

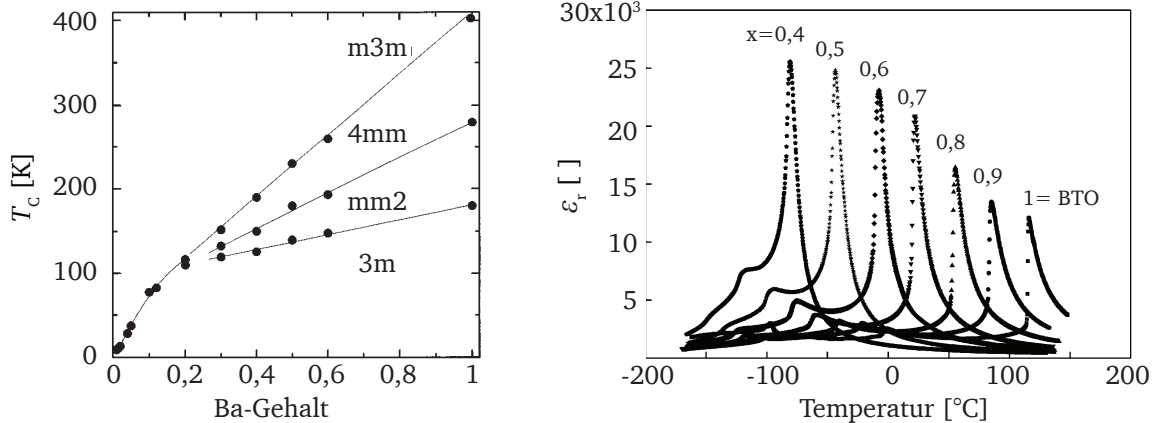


Abbildung 3.3: Links ist das Phasendiagramm für $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (Reprinted with permission from [50], Copyright 1996 by the American Physical Society) in Abhängigkeit der Temperatur T_C gezeigt. Es zeigt den Phasenübergang von der paraelektrischen kubischen $m3m$ -Kristallstruktur zur ferroelektrischen tetragonalen $4mm$ -Phase (bei der Curie-Temperatur T_C) in Abhängigkeit des Barium-Gehalts für keramische $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ -Proben. Rechts dargestellt ist die Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften keramischer BST-Proben vom Barium-Gehalt. Die Keramiken wurden bei 1450°C gesintert und das Ba/Sr-Verhältnis wurde variiert. Mit zunehmendem Barium-Gehalt rückt das Maximum der Permittivität ϵ_r zu höheren Temperaturen, analog zur Curie-Temperatur (Reprinted from [51], Copyright 2004, with permission from Elsevier).

Temperatur T_C), welche für $\text{BaTiO}_3 \approx 400\text{ K}$ und für $\text{Ba}_{0,035}\text{Sr}_{0,965}\text{TiO}_3 \approx 40\text{ K}$ beträgt [50] (siehe Abb. 3.3).

Elektrische Eigenschaften

Für SrTiO_3 , BaTiO_3 und deren Mischkristall unterscheiden sich die Bandstrukturen kaum [52]. Das Valenzband wird hauptsächlich durch O 2p-Zustände gebildet, wobei der tiefer liegende Teil der O 2p-Niveaus mit Ti 3d-Niveaus hybridisiert ist. Das Leitungsband wird von Ti 3d-Zuständen geformt. Die indirekte Bandlücke beträgt für $\text{SrTiO}_3 E_g = 3,25\text{ eV}$ [53], BaTiO_3 zeigt eine Bandlücke von $3,20\text{ eV}$ [54]. Die Niveaus von Barium und Strontium liegen energetisch oberhalb des Leitungsbands bzw. unterhalb des Valenzbands und sind somit nicht an der Bildung von Zuständen in Valenz- und Leitungsband beteiligt.

Die Leitfähigkeit von $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ kann durch Dotierungen gezielt eingestellt werden. Für eine n-Dotierung werden unter anderem Niob und Lanthan als Dotierelemente genutzt [55]. Für eine Akzeptor-Dotierung kommen unter anderem Elemente wie Eisen [56–58], Mangan [56] und Aluminium [59] in Frage. Durch die Dotierkonzentration kann die Leitfähigkeit beträchtlich verändert werden. Aufgrund der schwierigen quantitativen Bestimmung der Dotierkonzentrationen sind diese häufig in Veröffentlichungen nicht angegeben, so dass eine Vergleichbarkeit der Leitfähigkeit von $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ erschwert ist.

Vergleich von Dünnschicht und Keramik

Die dielektrischen Eigenschaften von dünnen Schichten und Dickschichten bzw. Keramiken unterscheiden sich üblicherweise drastisch voneinander. Dieser Unterschied konnte zum Beispiel an $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$ -Keramik und -Dünnschicht deutlich gezeigt werden [60] (siehe Abb. 3.4). Die Per-

mittivität der Keramik weist einen charakteristischen diskontinuierlichen Verlauf in Abhängigkeit der Temperatur auf, die maximale Permittivität ϵ_r beträgt 20000. Geringe Veränderungen der Temperatur bewirken eine deutliche Veränderung der Permittivität. Im Gegensatz dazu weisen dünnen Schichten einen deutlich kontinuierlichen Verlauf der Permittivität auf. Dabei sind die maximalen Permittivitäten allerdings viel geringer als bei der Keramik ($\epsilon_r \approx 300$). Der Einfluss der Temperatur auf die Permittivität dünner Schichten ist demnach gering, was für die Verwendung von dünnen (Ba,Sr)TiO₃-Schichten in Mikrowellenbauteilen vorteilhaft ist, da hier möglichst homogene Bauteileigenschaften über einen möglichst hohes Temperaturintervall bevorzugt sind.

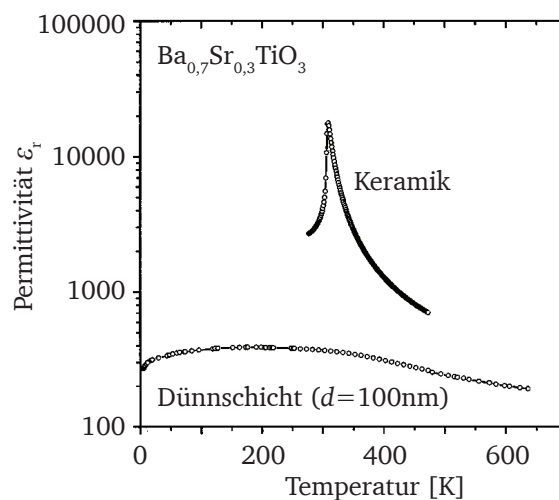


Abbildung 3.4: Vergleich der Permittivität in Abhängigkeit der Temperatur für sowohl Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO₃-Keramik und -Dünnschicht. (Reproduced from [60], with the permission of AIP Publishing)

Der Unterschied dieser dielektrischen Eigenschaften von (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten wird in der Literatur häufig mit der Ausbildung eines sogenannten "dead layers" (d.h. einer dielektrisch nicht aktiven Schicht) assoziiert [61–65]. Bei dieser Schicht kann es sich um eine ungeordnete Grenzflächenschicht handeln, wobei der genaue Ursprung der verminderten Permittivität in diesem Bereich noch diskutiert wird. In Frage kommen die Gitterspannungen aufgrund der unterschiedlichen Gitterkonstanten von Substrat und Schicht [66–68] oder eine Nicht-Stöchiometrie der Grenzflächenschicht [64]. Daneben können Korngrenzen im granularen oder kolumnaren Kristallwachstum einer dünnen Schicht einen Einfluss auf die dielektrischen Eigenschaften haben [62, 69]. Neben diesen extrinsischen Effekten kann es aufgrund der Störung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung an der Grenzfläche [70, 71] sowie einer unvollständigen Abschirmung der metallischen Elektroden [61] zu einer verminderten Permittivität in der Grenzflächenregion kommen. Ebenfalls kann die Störung der Gitterschwingung aufgrund der geringen BST-Schichtdicke zu diesem Effekt beitragen [72, 73]. In einem Experiment von SAAD konnte jedoch gezeigt werden, dass für eine 75 nm dicke freistehende einkristalline BaTiO₃-Dünnschicht mit ideal symmetrischen Elektroden (ohne Substrat) die dielektrischen Eigenschaften vergleichbar mit Einkristallen sind [74].

Steuerbarkeit

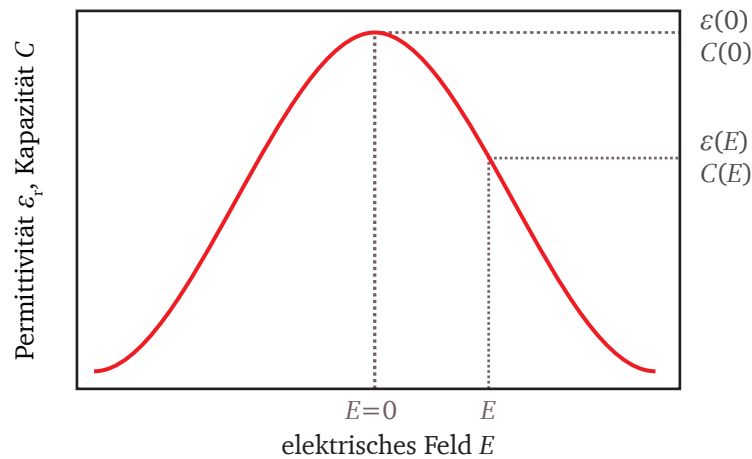


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Permittivität ϵ_r bzw. der Kapazität C vom elektrischen Feld E eines Kondensators, welcher mit einem steuerbaren Dielektrikum gefüllt ist.

Die relative Permittivität ϵ_r eines Ferroelektrikums in der paraelektrischen Phase wird durch die Größe des angelegten elektrischen Feldes beeinflusst. Zur Beschreibung dieser Veränderung wurde die so genannte Steuerbarkeit τ_ϵ definiert. Die Steuerbarkeit beschreibt das Verhältnis der relativen Permittivität ohne angelegtes Feld $\epsilon_r(0)$ zur relativen Permittivität bei angelegtem elektrischem Feld $\epsilon_r(E)$ bezogen auf den Ausgangswert der Permittivität ohne angelegtes Feld (siehe Gl. 3.2). Aufgrund der Proportionalität von Permittivität und Kapazität kann die Steuerbarkeit auch direkt aus der Kapazität C des Kondensators berechnet werden.

$$\tau_\epsilon = \frac{\epsilon_r(0) - \epsilon_r(E)}{\epsilon_r(0)} = \frac{C(0) - C(E)}{C(0)} \quad (3.2)$$

In Abb. 3.5 ist die Abhängigkeit der Permittivität ϵ_r bzw. der Kapazität C vom elektrischen Feld E schematisch gezeigt. Die Ursache für die große Feldabhängigkeit der Perowskite liegt in ihrer Phononenstruktur. Diese Gitterschwingungen resultieren aus einer Schwingung der Ionen unterschiedlicher Ladungen gegeneinander, die dabei lokale Dipolmomente erzeugen. Diese Phononen wechselwirken mit elektromagnetischer Strahlung und werden daher auch als optische Phononen bezeichnet. Die Phononen können durch die Auslenkung der Ionen bezogen auf ihre Gleichgewichtsposition \vec{u} sowie durch den Ausbreitungsvektor der Gitterschwingung \vec{q} beschrieben werden. Für die longitudinal optischen Phononen ist die Auslenkung der Ionen parallel zum Ausbreitungsvektor der Gitterschwingung (LO, $\vec{u} \parallel \vec{q}$), für die transversal optischen Phononen (TO) ist \vec{u} senkrecht zu \vec{q} (siehe Abb. 3.6).

Der Zusammenhang zwischen der Resonanzfrequenz des TO- und LO-Phonons (ω_{TO} und ω_{LO}) und der statischen und optischen relativen Permittivität ($\epsilon_{r,s}$ und $\epsilon_{r,\infty}$) wurde im Jahr 1941 von LYDDANE, SACHS und TELLER beschrieben [75]. Dieses Verhältnis ist als Lyddane-Sachs-Teller Relation bekannt (siehe Gl. 3.3).

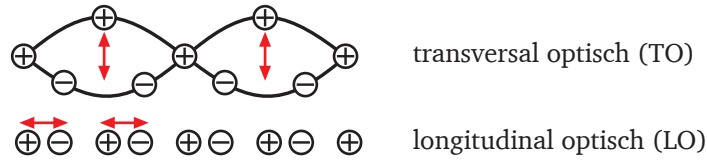


Abbildung 3.6: Vergleich der transversalen und longitudinalen optischen Phononen.

$$\frac{\epsilon_{r,st}}{\epsilon_{r,\infty}} = \left(\frac{\omega_{LO}}{\omega_{TO}} \right)^2 \quad (3.3)$$

Für die longitudinal optischen Phononen nähern sich die positiven und negativen Ionen pro Auslenkung viel stärker relativ zueinander an im Vergleich zu den transversal optischen Phononen. Dadurch weisen die LO Schwingungen eine größere Kraftkonstante k gegenüber den TO Schwingungen auf, wobei Kreisfrequenz ω , Kraftkonstante k und Masse des Ions m nach Gl. 3.4 verknüpft sind. Entsprechend zeigen die TO Phononen eine geringere Anregungsenergie als die LO Phononen. Für die Betrachtung der feldabhängigen Permittivität können daher nur die TO Phononen herangezogen werden.

$$\omega = \sqrt{\frac{2k}{m}} \quad (3.4)$$

Für SrTiO_3 gibt es drei mögliche transversal optische Schwingungsmoden der Phononen, welche in Abbildung 3.7 schematisch gezeigt sind. Diese lassen sich dabei wie folgt unterscheiden: (TO1): die Schwingung einer linearen Kette aus O^{2-} - und Ti^{4+} -Ionen (Phononenwellenzahl $k_n = 540 \text{ cm}^{-1}$, entspricht einer Anregungsenergie von $E = 66,95 \text{ meV}$), (TO2): die Schwingung des Sauerstoffoktaeders mit den Ti^{4+} -Ionen gegen das Sr^{2+} -Untergitter ($k_n = 180 \text{ cm}^{-1}$, $E = 22,32 \text{ meV}$) und (TO3): Schwingung der negativ geladenen Sauerstoffionen gegen die positiven Untergitter der Ti^{4+} -Ionen und Sr^{2+} -Ionen ($k_n = 87 \text{ cm}^{-1}$, $E = 10,79 \text{ meV}$). Die Schwingung der Sauerstoffionen gegen das positive Untergitter (TO3) weist die geringste Rückstellkraft auf und wird daher auch als „weiches Phonon“ (engl. *soft mode*) bezeichnet. Durch die geringe Anregungsenergie kann diese Schwingungsmode leicht beeinflusst werden. Durch ein steigendes anliegendes elektrisches Feld wird die Rückstellkraft der Schwingung größer, was zu einer erhöhten Resonanzfrequenz und nach der Lyddane-Sachs-Teller-Relation zu einer verringerten statischen relativen Permittivität $\epsilon_{r,s}$ führt. Dies wird als *soft mode hardening* bezeichnet [76], wobei das Perowskit-Gitter entlang des angelegten elektrischen Feldes verzerrt wird, was den Verlust der Zentrosymmetrie bewirkt. Es kommt zu einer Phononenaufspaltung aufgrund der Anisotropie der Gitterparameter parallel und senkrecht zum angelegten Feld [77]. Das „weiche Phonon“ spaltet in ein tetragonal verzerrtes TO_{\parallel} und ein tetragonal verzerrtes TO_{\perp} auf [78]. Wird das angelegte elektrische Feld erhöht, nimmt die Verzerrung zu und es kommt zu einem stetigen Anstieg der Kraftkonstanten. Durch die geringe Beeinflussung der LO Phononen durch das elektrische Feld,

sinkt das Verhältnis von ω_{LO} zu ω_{TO} , was nach Lyddane-Sachs-Teller (Gl. 3.3) einer Reduzierung der statischen relativen Permittivität ϵ_{rs} bedeutet.

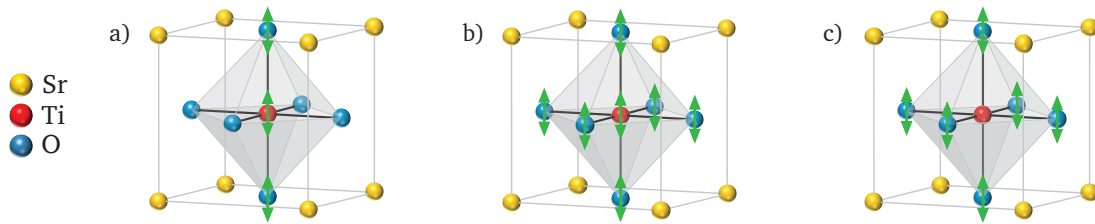


Abbildung 3.7: Dargestellt sind schematisch die transversal optischen Phononen in SrTiO_3 . a) Schwingung der linearen O^{2-} - Ti^{4+} - O^{2-} -Kette (540 cm^{-1}); b) Schwingung der Ti^{4+} - und O^{2-} -Ionen gegen das Sr-Untergitter (180 cm^{-1}); c) Schwingung der negativ geladenen O^{2-} -Ionen (Sauerstoff-Oktaeder) gegen das positiv geladene Untergitter aus Sr^{2+} - und Ti^{4+} -Ionen (87 cm^{-1}) nach [21].

Dielektrischer Verlust in BST

Der dielektrische Verlust $\tan \delta$ in einem Dielektrikum wie $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ bedeutet, dass einem elektrischen Wechselfeld durch mechanische Verformung oder Erhitzen des Materials Energie entzogen wird. Die Optimierung von BST-Varaktoren fokussiert sich dabei meist auf eine Reduzierung dieser Verluste, wobei das gesamte Bauteil mit dielektrischer Schicht, Elektroden und Grenzflächen betrachtet werden muss. Die intrinsischen und extrinsischen Verluste in $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ sind im Abschnitt 2.2 beschrieben. Zu den extrinsischen Verlusten des $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ kommen noch extrinsische Verluste durch die Grenzflächen und Elektroden. Bis zu einer Frequenz von 10 MHz dominieren die Leckströme des DC-Steuerfelds die extrinsischen Verluste. Die Leckströme werden dabei stark von den Grenzflächen zwischen Elektrode und Dielektrikum beeinflusst [79]. Für höhere Frequenzen im GHz-Bereich dominieren neben den Leckströmen vor allem die metallischen Verluste der Elektroden. Die Verluste des BST-Varaktors ergeben sich aus der Summe vom Bauteilverlust $\tan \delta_{\text{BST}}$ und dem Produkt aus Frequenz ω , der Kapazität des Varaktors C_p sowie dem Serienwiderstand der Metallelektroden R_s (siehe Gl. 3.5).

$$\tan \delta_{\text{Bauteil}} = \tan \delta_{\text{BST}} + \omega C_p R_s \quad (3.5)$$

In der Literatur konnte gezeigt werden, dass die Permittivität in einem $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$ -Varaktor über einen großen Frequenzbereich von 10^{-3} Hz bis 20 GHz nur geringfügig mit steigender Frequenz abfällt und zusätzlich einen nahezu frequenzunabhängigen Verlust zeigt (nach einer rechnerischen Entfernung der parasitären Widerstände, so dass nur die Eigenschaften der dielektrischen Schicht charakterisiert wurden), der einem Verhalten nach Curie-von-Schweidler zugeordnet wurde [80,81]. Für die Optimierung der BST-Varaktoren für einen Einsatz im GHz-Bereich ist es daher möglich, Messungen im leichter zugänglichen Messbereich von unter 10 MHz zu verwenden. Die Charakterisierung der Schichteigenschaften im MHz-Bereich ersetzt dabei nicht vollständig die Charakterisierung der gesamten Bauteileigenschaften im Mikrowellenbereich.

Für die dielektrischen Eigenschaften von Varaktoren sind niedrige dielektrische Verluste bei gleichzeitiger hoher Steuerbarkeit erwünscht. Zur Vergleichbarkeit verschiedener Materialien wird daher ein Bewertungsfaktor (*FOM*, engl. *figure of merit*) verwendet, welcher sowohl die dielektrischen Verluste als auch die Steuerbarkeit beinhaltet. Ein Bewertungsfaktor zur Charakterisierung der Eigenschaften von steuerbaren Kondensatoren wurde von VENDIK *et al.* vorgestellt [82], welcher die, durch eine Gleichspannung hervorgerufenen, Änderungen sowohl der Permittivität als auch der dielektrischen Verluste berücksichtigt (siehe Gl. 3.6).

$$\begin{aligned}
 FOM = K_{\epsilon}(E) &= \frac{[\epsilon(0) - \epsilon(E)]^2}{\epsilon(0)\epsilon(E) \tan \delta(0) \tan \delta(E)} \\
 &= \frac{\epsilon(0)}{\epsilon(E)} \cdot \frac{\tau_{\epsilon}(E)}{\tan \delta(0) \tan \delta(E)} \quad (3.6)
 \end{aligned}$$

3.2 Nicht-Stöchiometrie in BST

Die Kontrolle der Stöchiometrie wird als wichtigster Faktor bei der Herstellung von BST-Varaktoren für den Mikrowellenbereich angesehen. Dabei wurde mehrfach demonstriert, dass sich das B/A-Verhältnis Ti/(Ba+Sr) stark auf die Schichteigenschaften bei der gewählten Depositionstemperatur auswirkt [83–85]. Je nach Depositionstechnik wurden sehr hohe Abweichungen von der ideal stöchiometrischen Zusammensetzung gemessen. Die Gleichgewichtslöslichkeit für TiO₂ in BaTi_{1+y}O₃ beträgt dabei nur $y = 0,001$ [86]. Für SrTi_{1+y}O₃ wurde eine maximale Löslichkeit von TiO₂ im Bereich von $y = 10^{-4} - 10^{-3}$ gemessen [87].

Das Phasendiagramm für das System SrO–TiO₂ [88] ist in Abb. 3.8 gezeigt. Für die titanreiche Seite zeigt das Phasendiagramm keine titanreiche Gleichgewichtsphase, sondern nur die Mischung aus SrTiO₃ und TiO₂. Für die Sr-reiche Seite wurden so genannte RUDDLESDEN-POPPER-Phasen mit der Zusammensetzung Sr₃Ti₂O₇ beobachtet [89].

Das Phasendiagramm für das System BaO–TiO₂ [90] ist in Abb. 3.9 gezeigt. Für die titanreiche Seite sind die Gleichgewichtsphasen BaTi₂O₅, BaTi₃O₇ und BaTi₄O₉ bekannt.

BST Dünnschicht-Depositionstechniken

Besonders für die Abscheidung von Ba_xSr_{1-x}Ti_{1+y}O_{3+z}-Dünnschichten kann nicht von einem stöchiometrischen Übertrag von Target zu Schicht ausgegangen werden [2]. Nicht-stöchiometrische Schichten wurden dabei für verschiedene Depositionstechniken wie Laserstrahlverdampfen (PLD, engl. *pulsed laser deposition*) [91–95], metallorganische chemische Gasphasenabscheidung (MOCVD, engl. *metal-organic chemical vapor deposition*) [96–98] und Molekularstrahlepitaxie (MBE, engl. *molecular beam epitaxy*) [99, 100] untersucht. Die RF Magnetron-Kathodenzerstäubung (engl. *RF magnetron sputtering*, siehe Abschnitt 4.1) bietet den Vorteil große Flächen beschichten zu können bei einer gleichzeitigen präzisen Kontrolle der Schicht-

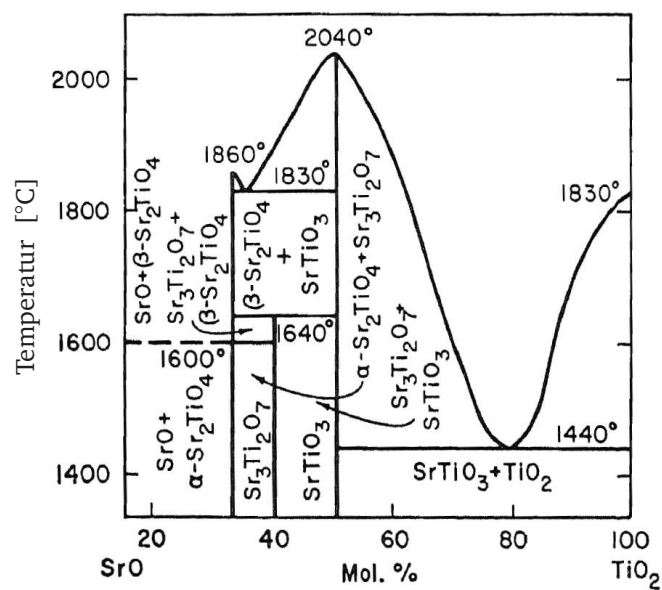


Abbildung 3.8: SrO-TiO₂ Phasendiagramm (Reprinted from [88], Copyright 1964, with permission from Wiley & Sons, Ltd.)

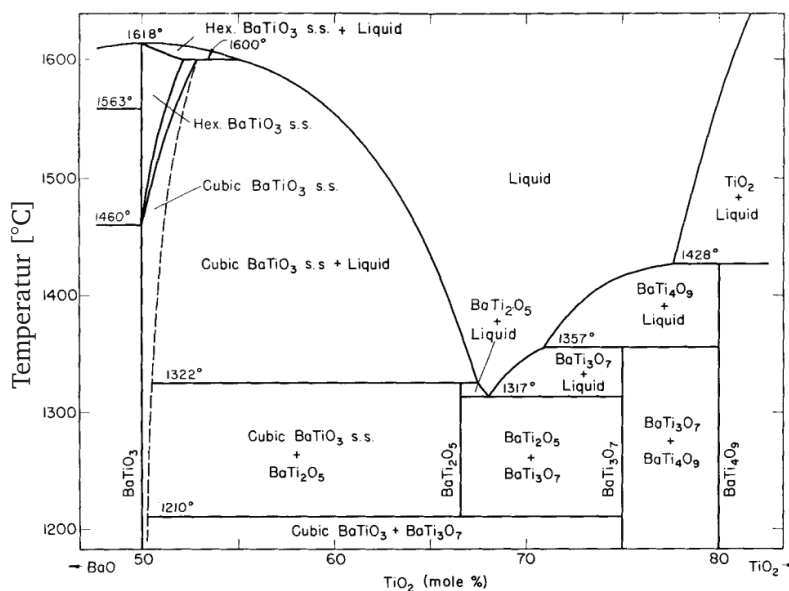


Abbildung 3.9: BaO-TiO₂ Phasendiagramm (Reprinted from [90], Copyright 2006, with permission from Wiley & Sons, Ltd.)

dicke [101]. Die Kontrolle der Stöchiometrie ist aufgrund der hohen Anzahl an möglichen Depositionsparametern herausfordernd. In der Literatur sind verschiedene Ansätze zur Kontrolle der Schichtzusammensetzung beschrieben. Diese beinhalten z.B. die Verwendung von *off-axis* Sputter-Geometrien [102], die Verwendung nicht-stöchiometrischer Targets [103], Variation des Drucks in der Depositionskammer [104] oder die Variation des Sauerstoff/Argon-Verhältnisses des Prozessgases [105].

3.3 Platin

Das Metall Platin wird den Edelmetallen zugeordnet und bietet durch seine Eigenschaften wie die hohe Duktilität und Korrosionsbeständigkeit vielfache Anwendungsmöglichkeiten. Es besitzt die dritthöchste Dichte hinter Osmium und Iridium. Aufgrund seiner Eigenschaften findet Platin Verwendung, z.B. als Thermoelement (Pt-Rh), Kontaktwerkstoff (z.B. in Zündkerzen), Katalysator-material, Tiegelmateriale oder auch als Schmuck. Als Kontaktmaterial bietet sich gerade dann die Verwendung von Platin an, wenn hohe thermische und chemische Stabilität für eine Grenzfläche erforderlich sind.

Platin kristallisiert in der kubisch-flächenzentrierten Kristallstruktur (engl. *face centered cubic, fcc*) und weist eine Gitterkonstante von $a = 0,39231 \text{ nm}$ (PDF, engl. *powder diffraction file* Nr.: 00-004-0802) auf. Die Dichte von Platin beträgt $21,45 \text{ g/cm}^3$, der Schmelzpunkt beträgt 1772 °C und der Siedepunkt 3830 °C [38]. Die Austrittsarbeit von Platin beträgt $5,7 \text{ eV}$ [106], damit zählt Platin zu den Metallen mit den höchsten Austrittsarbeiten. Diese hohe Austrittsarbeit kann zu einer hohen Schottky-Barriere an der Metall/Halbleiter-Grenzfläche führen, was experimentell auch nachgewiesen werden konnte [79, 107, 108].

Aufgrund der hohen Korrosionsbeständigkeit und einer nahezu inerten Grenzfläche zählt Platin zu den wichtigsten Kontaktmaterialien für die Herstellung von ferroelektrischen Bauteilen. Insbesondere gilt dies bei der Prozessierung von Parallelplatten-Kondensatoren, da hier die Abscheidung des dielektrischen Materials bei hohen Temperaturen und Sauerstoff im Prozessgas hohe Anforderungen an die Oxidationsbeständigkeit der unteren Elektrode stellt. Platin findet demnach vielfach Verwendung bei der Herstellung von ferroelektrischen Bauteilen [109–111]. Der Einsatz von Platin birgt allerdings auch zwei problematische Aspekte. Zum einen ist der Preis des Materials sehr hoch, zum anderen führt der hohe spezifische Widerstand von $9,59 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ [112] (bei $273,15 \text{ K}$) zu hohen seriellen Widerständen im Bauteil und damit zu hohen metallischen Verlusten, besonders bei Mikrowellenfrequenzen. Um diese Verluste zu reduzieren ist eine Erhöhung der Schichtdicke eine Möglichkeit [113, 114], für Mikrowellenbauteile sollte die Schichtdicke dabei das dreifache der Skin-Tiefe betragen [24], d.h. für Platin mehrere Mikrometer. Diese hohen Schichtdicken sind dabei allerdings oft nicht mehr wirtschaftlich und stellen hohe technologische Herausforderungen dar. Dabei sind technische Schwierigkeiten wie die Ausbildung von Erhebungen (engl. *hillocks*) und Delamination ein ernstzunehmendes Hindernis [110, 115, 116]. Wird weiterhin eine Strukturierung der unteren Elektrode benötigt, so ist die Dicke dieser unteren Elektrode auch durch die Dicke der (Ba,Sr)TiO₃-Schicht limitiert.

Dennoch bleibt Platin aufgrund der genannten Eigenschaften weiterhin ein vielfach verwendetes Elektrodenmaterial für Mikrowellenbauteile. Die Entwicklung konzentriert sich dabei auf neuartige Kondensatorgeometrien [117] oder die Verwendung von Adhäsionsschichten [118]. Dennoch bleibt die Suche nach alternativen Kontaktmaterialien zur Reduzierung von Kosten und metallischen Verlusten ein wichtiger Aspekt in der Weiterentwicklung der Mikrowellenbauteile [119, 120].

3.4 Substratmaterialien

Die Wahl des Substratmaterials kann für die Eigenschaften des BST-Varaktors eine entscheidende Rolle spielen. Die physikalischen Eigenschaften des (Ba,Sr)TiO₃ können sich dabei aufgrund unterschiedlicher Spannungszustände infolge von Gitterfehlpassungen oder veränderter Grenzflächeneigenschaften deutlich ändern. Um Spannungen in der (Ba,Sr)TiO₃-Schicht zu reduzieren muss dabei darauf geachtet werden, dass die Gitterfehlpassung bei der gewählten Depositionstemperatur möglichst gering ist [121]. Entsprechend müssen die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Materialien beachtet werden. In dieser Arbeit wurden als Substrate platinierter Silizium-Wafer, Magnesiumoxid- und Aluminiumoxid-Einkristalle verwendet. Die Gitterfehlpassung zur metallischen Pt-Elektrode, sowie die Gitterfehlpassung zwischen Pt und SrTiO₃ bzw. BaTiO₃ sind in Tab. 3.1 gezeigt. Die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten aller verwendeten Materialien sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Berechnete Gitterfehlpassungen zwischen Substrat, Pt-Elektrode und dielektrischer Schicht.

Substrat	$a_{\text{Sub}} [\text{nm}]$	Schicht	$a_{\text{Schicht}} [\text{nm}]$	Gitterfehlpassung
MgO ¹	0,4213	Pt	0,39231	-6,8%
Al ₂ O ₃ ²	0,476	Pt	0,39231	-17,5%
Pt ³	0,39231	STO ⁴	0,3905	-0,4%
Pt	0,39231	BTO ⁵	0,39945	1,8%

¹ PDF: 00-004-0829

² PDF: 01-070-5679

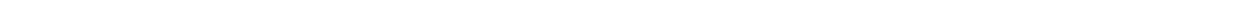
³ PDF: 00-004-0802

⁴ PDF: 00-005-0634

⁵ PDF: 00-005-0626

Tabelle 3.2: Übersicht über die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (engl. *coefficient of thermal expansion, CTE*) der verwendeten Materialien bei BST-Depositionsbedingungen ($T_{\text{sub}} = 650 \text{ °C}$).

Material	CTE [10^{-6} K^{-1}]	Referenz
Ba _{0,6} Sr _{0,4} TiO ₃	10 - 10,5	[122, 123]
Pt	9	[124]
MgO	14,8	[125]
Al ₂ O ₃	7	[123]
Si	4,2	[126]



4 Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Methoden vorgestellt. Alle Dünnschichten wurden dabei mit der Magnetron-Kathodenzerstäubung hergestellt, auf welche zuerst eingegangen wird. Die Methoden zur Charakterisierung dieser Schichten werden im Folgenden beschrieben. Zur Untersuchung der Oberflächenzusammensetzung und der elektronischen Eigenschaften wurde die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie verwendet. Strukturuntersuchungen wurden mit Röntgenbeugung und im Transmissionselektronenmikroskop durchgeführt. Zur Messung der Schichtdicke kamen Ellipsometrie und Profilometrie zum Einsatz. Die elektrische Charakterisierung der hergestellten BST-Varaktoren erfolgte mit Strom-/Spannungsmessungen. Zur Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften wurde die Impedanzspektroskopie verwendet.

4.1 Magnetron-Kathodenzerstäubung

Die Magnetron-Kathodenzerstäubung (engl. *magnetron sputtering*) zählt zu den Methoden der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD, engl. *physical vapor deposition*) [127, 128]. Es handelt sich um eine Dünnschicht-Depositionsmethode, wobei Nukleation und Schichtwachstum durch Physisorption der gasförmigen Spezies auf einem Substrat stattfinden. Bei der Magnetron-Kathodenzerstäubung werden diese Spezies durch den Beschuss eines Targets, welches aus dem abzuscheidenden Material besteht, durch Ionen und Elektronen aus einem Plasma erzeugt. Der Transport dieser Spezies erfolgt durch ein Medium zum Substrat. Sputterprozesse werden industriell für Material- und Oberflächenveredelungen sowie optische Beschichtungen genutzt. Daneben werden sie auch zur Herstellung integrierter Schaltkreise verwendet. Vorteilhaft ist dabei, dass sich großflächig homogene Schichten mit hohen Depositionsraten bei geringen Betriebskosten realisieren lassen. Zudem ist die Deposition von Materialien mit hohen Sublimations- bzw. Verdampfungstemperaturen möglich. Eine gute Prozessstabilität und -kontrolle zählen zu den weiteren Vorteilen.

Das Plasma kann auf zwei Wegen erzeugt werden, wobei bei beiden eine elektrische Spannung zwischen Target und Substratoberfläche angelegt wird. Bei der DC *sputter deposition* erfolgt die Anregung über eine Gleichspannung. Die DC-Entladung wird durch Sekundärelektronen aufrecht erhalten, welche durch auf das Target auftreffende Ionen erzeugt wurden. Durch den permanenten Entladungsstrom kann die DC-Anregung nur für elektrisch leitfähige Targetmaterialien verwendet werden. Im Gegensatz zur DC-Anregung können mit der RF *sputter deposition* auch elektrisch isolierende Materialien abgeschieden werden. Sind die elektrischen Feldstärken ausreichend hoch, kommt es bei geeigneten Gasdrücken zur Zündung eines Plasmas zwischen Target und Substrat. Als Prozessgas wird in der Regel Argon verwendet. Bei der RF *sputter deposition* wird eine Wech-

selspannung mit der Radiofrequenz 13,56 MHz verwendet, die Ionisation erfolgt im Plasma und Elektronen werden durch eine Gleichspannung auf das Target beschleunigt. Im Fall der DC *sputter deposition* werden die Ionen aus dem Plasma auf die Kathode, in diesem Fall das Target, beschleunigt und löst dort Atome, Moleküle, Ionen oder Cluster aus dem Material heraus. Bei Verwendung einer Wechselspannung ist die Kathode abwechselnd das Target und das Substrat, d.h. es würde gleichzeitiger Abtrag von Target und Substrat stattfinden. Um dies zu vermeiden wird das Substrat leitend mit der Kammer und der Abschirmung des Magnetrons verbunden. Die Fläche des Substrats A_S ist danach um ein Vielfaches höher als die Fläche des Targets A_T . Dadurch kommt es nach Gl. 4.1 zu einem erhöhten Spannungsabfall am Target U_T im Vergleich zum Substrat U_S [128] und es wird deutlich mehr Material vom Target als vom Substrat abgetragen.

$$\frac{U_T}{U_S} = \left(\frac{A_S}{A_T}\right)^4 \quad (4.1)$$

Vorteile für den Sputter-Depositionsprozess bringt die Verwendung eines so genannten Magnetrons. In Abb. 4.1 ist der schematische Aufbau einer planaren Magnetron-Kathode gezeigt. Hinter dem Target sind Permanentmagnete (in dieser Arbeit wurden Magnetrons mit SmCo-Magneten verwendet) angebracht. Die magnetischen Feldlinien können dabei über dem Target geschlossen (*balanced magnetron*) oder nicht geschlossen sein (*unbalanced magnetron*). In dieser Arbeit wurden nur *balanced magnetrons* verwendet, die geschlossenen Magnetfeldlinien sind schematisch in Abb. 4.1 gezeigt. Auf die Ladungsträger im Plasma wirkt so ein zusätzliches statisches Magnetfeld. Die Lorentz-Kraft zwingt die Elektronen auf eine Spiralbahn im unmittelbaren Bereich vor dem Target [129]. Durch die erhöhte Elektronendichte am Target kommt es zur verstärkten Ionisation der Gasatome, was zu einem erhöhten Ionenbeschuss des Targets führt. Durch die Konzentration der Elektronen auf eine Kreisbahn kommt es zu einem charakteristischen Erosionspfad im Target, der im englischen als *race track* bezeichnet wird. Der Vorteil bei der Verwendung von Magnetron-Kathoden ist die höhere Ionisationswahrscheinlichkeit nahe des Targets. Es ermöglicht einen Depositionsprozess bei niedrigeren Drücken, was zu höheren Abscheideraten aufgrund reduzierter Streuprozesse in der Gasphase führt [130].

4.2 Photoelektronen-Spektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) ist eine der wichtigsten Analysemethoden zur Charakterisierung von Oberflächen und Grenzflächen [131–133]. Dabei sind sowohl Untersuchungen zur chemischen Zusammensetzung als auch der elektronischen Struktur von Oberflächen möglich. Die Methode basiert auf dem äußeren photoelektrischen Effekt, der im Jahr 1905 von EINSTEIN beschrieben wurde [134]. Wird dabei ein Material mit Licht bestrahlt, dessen Energie höher als die Austrittsarbeit der Probe ist, werden Photoelektronen emittiert. Diese Photoelektronen können dann in Abhängigkeit ihrer Energie detektiert werden. Die Spektroskopie wurde ab den 1950er Jahren von SIEGBAHN unter der Bezeichnung *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*

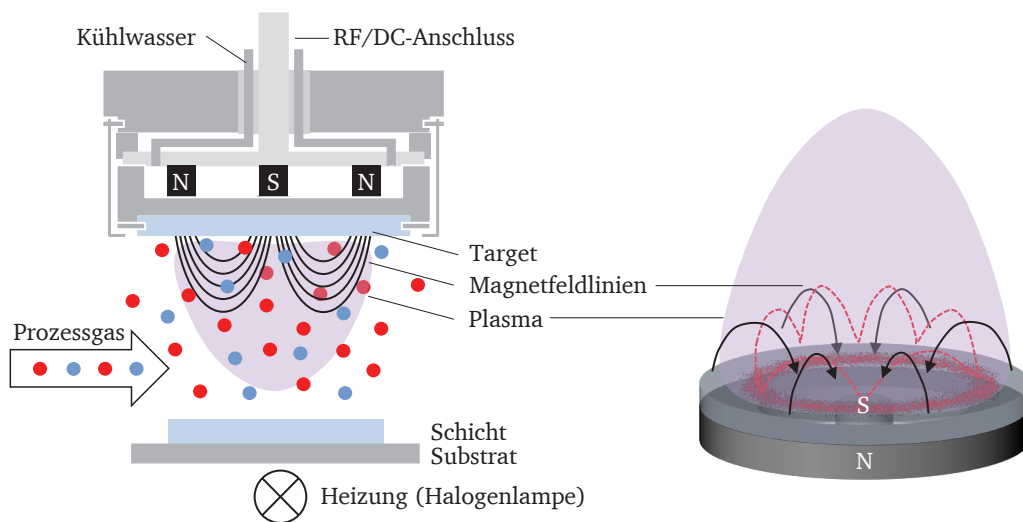


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau einer Magnetron-Kathode. Links ist der Querschnitt gezeigt, rechts das Target und Plasma. Die Magnetfeldlinien sind schwarz eingezeichnet, die Flugbahn der Elektronen ist rot gestrichelt angegeben. Aus der Flugbahn der Elektroden entsteht der charakteristische Erosionsgraben (in rot eingezeichnet).

(ESCA) entwickelt [135]. Je nach Anregungsenergie wird zwischen Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS, engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*) und Ultravioletter-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS, engl. *ultraviolet photoelectron spectroscopy*) unterschieden. Die Art der Anregungsenergie bestimmt dabei die Informationstiefe und unterschiedliche Wirkungsquerschnitte für die Anregung der einzelnen elektronischen Übergänge. In dieser Arbeit wurde ausschließlich die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) verwendet.

Physikalische Grundlagen

Elektronen besetzen im Festkörper diskrete Energiezustände, die Bindungsenergie E_{Bin} hängt dabei von der Kernladungszahl Z des Atoms und der Hauptquantenzahl n und dem Bahndrehimpuls l des jeweiligen Orbitals ab. Die XPS nutzt dies zur Identifizierung von Element und Orbital, das das Elektron besetzt. Wenn das Elektron durch ein Photon herausgelöst wird, lässt sich die kinetische Energie E_{kin} in einem Spektrometer messen. Bei Kenntnis der Photonenenergie $h\nu$ der Röntgenstrahlung sowie der Austrittsarbeit des Spektrometers φ_{Spek} kann die Bindungsenergie des Photoelektrons nach Gl. 4.2 berechnet werden. Die Energiegrößen sind in Abb. 4.2 entsprechend markiert.

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{Bin}} - \varphi_{\text{Spek}} \quad (4.2)$$

Wird die Bindungsenergie E_{Bin} relativ zum Fermi-Niveau E_{F} der Probe angegeben und die Probe leitend mit dem Spektrometer verbunden (d.h. $E_{\text{F}}^{\text{Spek}} = E_{\text{F}}^{\text{Probe}}$), wird die Bindungsenergie unabhängig von der Austrittsarbeit der Probe φ_{Probe} . Bei bekannter Austrittsarbeit des Spektrometers

kann dann die Bindungsenergie berechnet werden. Praktisch erfolgt dies durch die Messung des Fermi-Niveaus einer sauberen metallischen Oberfläche und der Kalibrierung der Austrittsarbeit des Spektrometers auf diesen Wert (siehe dazu auch Abschnitt 5.2), d.h. die Bindungsenergieskala wird auf $E_F = 0$ eV kalibriert.

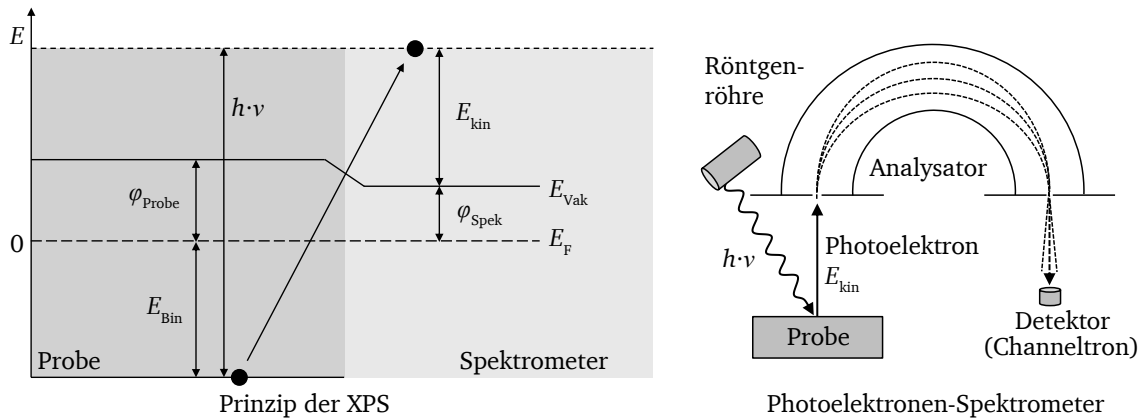


Abbildung 4.2: Links ist das Energiebanddiagramm für einen Photoemissions-Prozess mit den wichtigsten Energiegrößen gezeigt. Angeben ist die Photonenenergie $h\nu$, die Bindungsenergie E_{Bin} , die Austrittsarbeit der Probe φ_{Probe} , die kinetische Energie des Photoelektrons E_{kin} , die Vakuumenergie E_{Vak} , die Austrittsarbeit des Spektrometers φ_{Spek} und E_F das Fermi-Niveau. Rechts ist der schematische Aufbau eines Photoelektronen-Spektrometers gezeigt.

Der schematische Aufbau eines Spektrometers ist in Abb. 4.2 gezeigt. Für eine ausreichend hohe mittlere freie Weglänge der emittierten Photoelektronen muss das Spektrometer unter Ultrahochvakuumbedingungen betrieben werden. Die Ultrahochvakuum-Bedingungen verhindern außerdem die Kontamination der Probenoberfläche durch Adsorbate oder chemische Reaktionen. Als Strahlungsquelle dient eine Röntgenröhre. Die Strahlung wird über einen Kristallmonochromator monochromatisiert und auch auf einen Messfleck der Größe von einigen hundert μm fokussiert. Die Photoelektronen gelangen nach einem Blenden- und Linsensystem in den Eintrittsspalt des Analysators, der aus zwei ineinander gesetzten Halbkugeln besteht (CHA, engl. *Concentric Hemispherical Analyser*). An beide Halbkugeln wird ein definierter Potentialunterschied angelegt, wodurch sich je nach Geometrie dieser Halbkugeln eine bestimmte Passenergie E_{Pass} einstellen lässt. Die Passenergie ist die kinetische Energie, die ein Photoelektron nach dem Abbremsen besitzen muss, um den Analysator auf einer Kreisbahn mit konstantem Abstand zu den Halbkugelwänden zu passieren. Durch eine kontinuierliche Variation eines Verzögerungspotentials U_{retard} bei gleichbleibender Passenergie können sukzessive alle Photoelektronen nach ihrer kinetischen Energie durch den Analysator gefiltert werden. Die Energieauflösung des Spektrometers hängt stark von der Passenergie ab, daher werden hohe Passenergien für Übersichtsspektren verwendet und geringe Passenergien für Detailspektren. Nach dem Passieren des Analysators werden die Photoelektronen in einem Detektor detektiert. Dabei werden häufig *Channeltrons* verwendet [133]. Diese wirken als Elektronenvervielfacher. Durch das Anlegen einer Hochspannung wird durch das Photoelektron eine Sekundärelektronenkaskade erzeugt, die in einem messbaren Stromsignal resultiert. Für die Auswertung wird die Zählrate über der Bindungsenergie angegeben (siehe Abb. 4.3 am Beispiel einer Messung an einer (Ba,Sr)TiO₃-Schicht).

Ein bedeutender Vorteil der Photoelektronen-Spektroskopie ist die hohe Oberflächenempfindlichkeit der Messung [132, 133]. Dies ist zurückzuführen auf die geringe mittlere freie Weglänge λ_{PE} der Photoelektronen in Festkörpern [132]. Die Photoelektronen wechselwirken mit Phononen, Plasmonen und Exzitonen. Die freie Weglänge λ_{PE} im Festkörper beträgt, abhängig von der kinetischen Energie der Photoelektronen, nur wenige Nanometer.

Die charakteristischen Bindungsenergien der Photoemissionslinien ermöglichen eine qualitative und quantitative Analyse der Oberfläche einer Probe. Anhand der energetischen Lage der Photoemissionslinie können Aussagen über die chemische Umgebung des betreffenden Atoms getroffen werden (chemische Verschiebung). Diese chemische Verschiebung ist darauf zurückzuführen, dass die Bindungsenergie des Photoelektrons vom Ladungszustand des zugehörigen Atoms abhängt [132]. Für höhere Oxidationszahlen ergeben sich in der Regel höhere Bindungsenergien, da durch die positive Netto-Ladungsdichte die verbleibenden Elektronen stärker gebunden werden. Verschiedene Verbindungen eines Elements weisen so Bindungsenergien auf, die um mehrere eV voneinander verschoben sein können. Durch tabellierte Werte können z.B. verschiedene Verbindungen oder Oxidationsstufen eines Elements identifiziert werden [136]. Die Verbreiterung einer Photoemissionslinie kann auch auf eine chemische Verschiebung zurückgeführt werden. Liegen einzelne Atome in unterschiedlichen chemischen Umgebungen vor und sind statistisch über das untersuchte Probenvolumen verteilt, kommt es zu einer Überlagerung dieser unterschiedlichen Bindungsenergien, was zu einer Verbreiterung der Emission führt. So weisen z.B. amorphe Proben üblicherweise größere Linienbreiten auf als kristalline Proben. Linienverbreiterungen können aber auch aus inhomogenen Probenaufładungen oder aus der Existenz von Raumladungszonen resultieren. Zusätzlich zur chemischen Verschiebung kann es auch zu einer Oberflächen-Rumpfniveaushift (SCLS, engl. *surface core level shift*) kommen. Die Ursache dafür ist, dass für die Atome an der Oberfläche weniger Bindungspartner zur Verfügung stehen. SCLS wurden zum Beispiel für SrTiO_3 und BaTiO_3 berichtet [137].

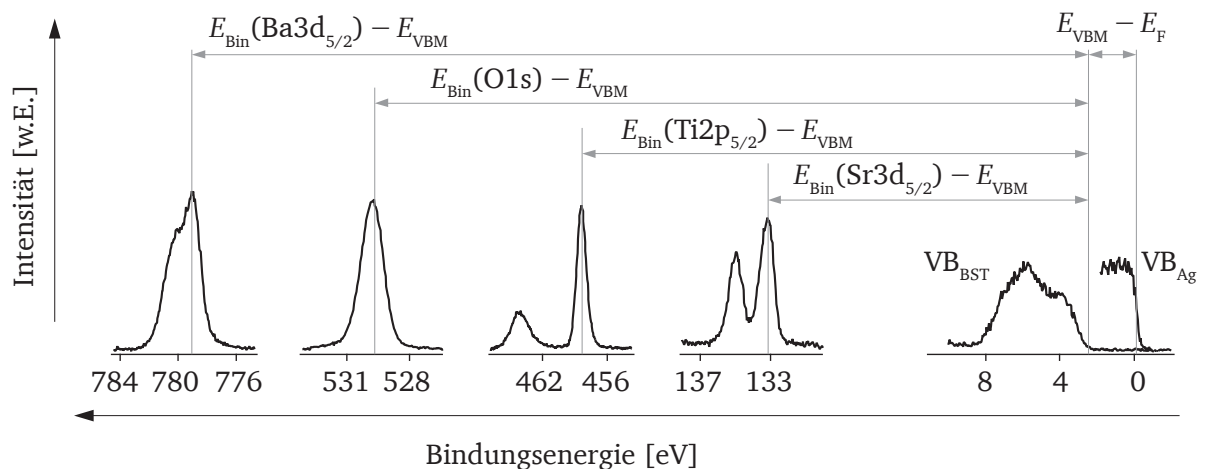


Abbildung 4.3: Exemplarische XP-Spektren einer (Ba,Sr)TiO₃-Probe, für welche die Bindungsenergieabstände in Bezug auf das Valenzbandmaximum E_{VBM} dargestellt sind (nach [15]). Als Referenz der Bindungsenergieskala dient das Fermi-Niveau E_F einer sauberen Silberoberfläche.

Die chemische Analyse von Oberflächen mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie erlaubt eine Bestimmung der Oberflächenstöchiometrie. Dabei kann, nach Abzug des unspezifischen Untergrunds (der durch Photoelektronen entsteht, die auf ihrem Weg zur Probenoberfläche Energie durch inelastische Stöße verloren haben), die integrale Intensität I_A einer Photoemissionslinie bestimmt werden. Diese Intensität hängt dabei von geräte- und geometrieabhängigen Einflussgrößen wie dem Wirkungsquerschnitt der Photoionisation σ , dem Winkel zwischen Röntgenquelle und Analysator sowie der Transmissionswahrscheinlichkeit eines Elektrons durch den Analysator ab. Diese Einflussgrößen werden in Empfindlichkeitsfaktoren ASF (engl. *atomic sensitivity factor*) zusammengefasst, welche von Spektrometerherstellern tabellarisch herausgegeben werden und eine vereinfachte Auswertung erlauben [136]. Neben diesen Faktoren ist die Intensität der Emissionslinien abhängig von der Dichte der Atome im detektierten Volumen N und der mittleren freien Weglänge λ_{PE} . Bei einkristallinen Proben spielt zudem die Orientierung der Probe in Bezug auf Detektor und Polarisations Ebenen der Photonen eine Rolle [131, 138]. Unter Annahme einer homogenen Elementverteilung können die relativen Konzentrationen c_i berechnet werden [133].

$$c_i = \frac{I_{A,i}}{ASF_i} \quad (4.3)$$

Durch die Division der relativen Konzentrationen aller Hauptelemente können daraus Atomverhältnisse n_i bestimmt werden, welche sich durch eine hohe Reproduzierbarkeit und eine relative Genauigkeit von unter 1 % auszeichnen. Im Gegensatz dazu sind für absolute Konzentrationen hohe Abweichungen von 10–50 % möglich.

$$n_i = \frac{c_i}{\sum c_i} \quad (4.4)$$

4.3 Röntgenbeugung

Die Röntgenbeugung (XRD, engl. *X-ray diffraction*) ist eine der wichtigsten Methoden zur Untersuchung kristalliner Strukturen in Festkörpern. Dabei handelt es sich um eine zerstörungsfreie Methode, so dass sie eine bedeutende Methodik in der Materialanalytik darstellt. Sie erlaubt die Untersuchung der Zusammenhänge zwischen atomarer Struktur, Gefüge und makroskopischen Eigenschaften [139]. Detaillierte Beschreibungen der Röntgenbeugung finden sich in den Publikationen von SPIESS [139] und BIRKHOLZ [140].

Die Strukturuntersuchung mittels Röntgenbeugung macht sich zunutze, dass elektromagnetische Strahlung mit der Wellenlänge λ in der Größenordnung der Gitterkonstante a an den Elektronen der Atome elastisch gestreut wird. Aufgrund der periodischen Anordnung der Atome im Kristallgitter kommt es zu konstruktiven Interferenzen für bestimmte Beugungswinkel. Über die charakteristischen Beugungsmuster und deren Intensität sind strukturelle Informationen über das untersuchte Material zugänglich. Die geometrische Betrachtung der Röntgenbeugung nach BRAGG

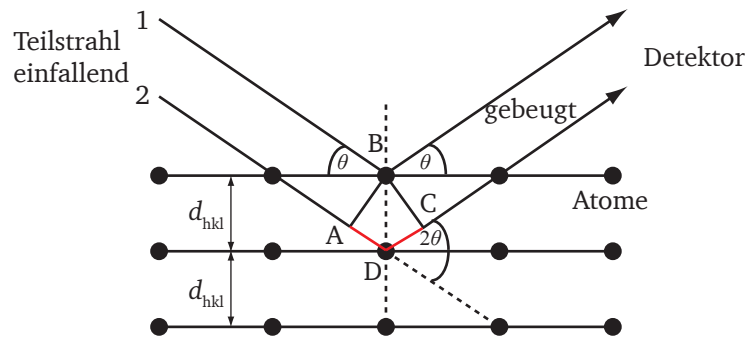


Abbildung 4.4: Reflexion von Röntgenstrahlen an parallelen Netzebenen eines Kristalls. Die geometrische Beschreibung der Beugungsbedingung nach BRAGG [18] besagt, dass es zu konstruktiver Interferenz kommt, wenn der Gangunterschied \overline{ADC} ein ganzzahliges Vielfaches n der Wellenlänge λ beträgt. Der Einfallswinkel ist θ . Entsprechend gilt: $\sin\theta \cdot \overline{BD} = \overline{AD}$ und $\overline{BD} = d_{hkl}$. Es folgt $\overline{ADC} = 2d_{hkl}\sin\theta$ und somit $n\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta$.

ist in Abb. 4.4 gezeigt. Treffen dabei zwei parallel eintreffende Röntgenstrahlen auf die Netzebenen eines Kristalls kommt es zu einer konstruktiven Interferenz, wenn der Gangunterschied des gebeugten Strahls ein ganzzahliges Vielfaches n der Wellenlänge λ beträgt. Dabei ist θ der Einfallswinkel des Röntgenstrahls und d_{hkl} der Netzebenenabstand. Dieser Zusammenhang wird in der BRAGG-Gleichung beschrieben (siehe Gl. 4.5).

$$n\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (4.5)$$

In Abhängigkeit des Netzebenenabstands d_{hkl} werden nur für bestimmte Winkel θ konstruktive Interferenzen beobachtet. Die Reflexionsordnung wird dabei mit n bezeichnet und hkl bezeichnet die Millerschen Indizes. Im so genannten Diffraktogramm werden die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlen über dem Beugungswinkel aufgetragen. Nach der Indizierung der Reflexe können die jeweiligen Beugungswinkel und Intensitäten mit Datenbankeinträgen (z.B. ICDD, engl. *International Centre for Diffraction Data*) verglichen werden, um das vorliegende Material zu untersuchen. Für ein bekanntes Kristallsystem können bei erfolgreicher Indizierung der Beugungsmaxima (Reflexe) aus den Netzebenenabständen die Gitterkonstanten für die Probe berechnet werden. Für kubische Kristallsysteme kann die Gitterkonstante a nach Gl. 4.6 berechnet werden.

$$a = \frac{\lambda \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \cdot \sin\theta} \quad (4.6)$$

Für tetragonale Kristallsystem wie BaTiO_3 können die Gitterkonstanten a und c wie folgt berechnet werden [140]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.7)$$

Entscheidend für die verwendete Messgeometrie ist die Beschaffenheit der Probe. Es können sowohl Pulver als auch Einkristalle mit der Röntgenbeugung untersucht werden und Aussagen über deren Struktur getroffen werden. Für Pulverproben haben sich so genannte Drehkristallverfahren etabliert, bei welchen die Variation von θ durch Drehen der Probe erreicht wird. Bei ideal polykristallinen Proben mit einer statistischen Verteilung der Kristallite, geben $\theta - 2\theta$ -Messungen Aufschluss über die Struktur der Probe. Komponenten für Röntgenbeugungsexperimente sind eine Strahlquelle (Röntgenröhre), Monochromatoren, Strahloptiken, Strahldetektoren sowie Goniometer und Probenhalter.

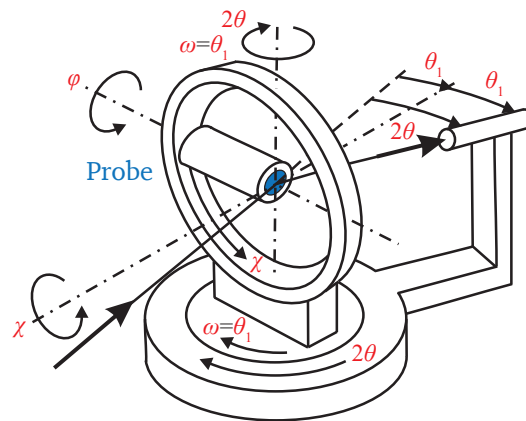


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung einer sogenannten Euler-Wiege, einem Vierkreis-Goniometer (nach [139]).

In einem $\theta - 2\theta$ -Goniometer liegen die feststehende Röntgenröhre sowie der bewegliche Detektor auf einem Kreis. Die Probe befindet sich im Mittelpunkt dieses Kreises und ist um den Winkel θ drehbar. Zur Untersuchung von Einkristallen oder dünnen Schichten ist diese Geometrie nicht ausreichend, da nur Netzebenen, die parallel zur Probenoberfläche stehen, in Reflexstellung gebracht werden können. Um den gesamten reziproken Raum messen zu können, werden Bewegungen nicht nur in einer Ebene, sondern auch senkrecht dazu benötigt. Dabei muss gewährleistet sein, dass die Drehachse der Verkipfung exakt in der Oberfläche der Probe liegt. Eine solche Drehbewegung kann mit einer Euler-Wiege (einem Vierkreis-Goniometer, siehe Abb. 4.5) realisiert werden. Über die drei Drehachsen (θ - Diffraktometerbasis, χ - senkrecht zur Diffraktometerbasis, φ - Goniometerkopf) und den beweglichen Detektor (2θ - koaxial zu θ) lassen sich vier unabhängige Messkreise erreichen, so dass beliebige Netzebenen in Reflexionsstellung gebracht werden können.

Häufig wird bei unbekanntem Proben zunächst eine Übersichtsaufnahme in Bragg-Brentano-Anordnung ($\theta - 2\theta$) über einen großen Winkelbereich angefertigt. Das Diffraktogramm kann nach Anzahl der Reflexe, deren Lage und Intensität sowie der Reflexform analysiert werden. Bei einer so genannten *Rocking-Curve* (auch ω -Scan) wird der Detektor auf einen doppelten Bragg-Winkel 2θ einer Netzebene fixiert und die Probe um den Winkel ω verkippt (engl. *rocking*). Dadurch wird die Kopplung zwischen Probe und Detektor ausgeschaltet, was als asymmetrische Beugungsuntersuchung bezeichnet wird. Aus einem ω -Scan kann die Halbwertsbreite eines Reflexes bestimmt werden. Damit lässt sich die kristalline Qualität des untersuchten Materials beschreiben. *Rocking-*

Curves werden häufig zur Beschreibung der Einkristallperfektion, der Texturschärfe bzw. zur Bestimmung von Epitaxieverhältnissen verwendet. In den Flanken der Kurve wird gewissermaßen die „Fehlausrichtung“ der Netzebene repräsentiert.

Zur weiteren Untersuchung von stark texturierten Proben sind $\theta - 2\theta$ -Scan sowie ω -Scan nicht mehr ausreichend. Diese Messungen liefern lediglich Aussagen über die Orientierung der Kristallite in der Ebene (engl. *in-plane*). Sind beispielsweise für eine *c*-Achsen orientierte Schicht nur 00*l*-Reflexe im Diffraktogramm zu beobachten, kann eine zufällige azimutale Orientierung (d.h. eine Drehung um die *c*-Achse) der einzelnen Kristalle nicht ausgeschlossen werden. Informationen über die Kristallorientierung außerhalb der Ebene (engl. *out-of-plane*) kann die Messung einer Netzebene (z.B. *h0l*) liefern, welche nicht parallel zur Schichtoberfläche steht. In einem Vierkreis-Goniometer kann dies durch eine Drehung um den Winkel χ erreicht werden. Der Winkel χ zwischen den Netzebenen kann für kubische Systeme berechnet werden (für andere Kristallsysteme müssen die Gitterkonstanten bekannt sein). Nach der Drehung um χ wird 2θ auf den Wert für die *hol*-Netzebene eingestellt. Anschließend wird ein φ -Scan durchgeführt, d.h. eine Drehung um den Goniometerkopf. Bei einer statistischen azimutalen Orientierung der Kristallite würde sich bei der Drehung um φ die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlen nicht ändern. Sind jedoch nur exakt definierte *out-of-plane* Orientierungen vorhanden (wie z.B. beim epitaktischen Wachstum), werden scharfe Reflexe gemessen.

4.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie stellt eine der wichtigsten Methoden der Mikrostrukturuntersuchung dar [141]. Im Vergleich zur Röntgenbeugung wird der Vorteil genutzt, dass sich Elektronen leichter fokussieren lassen, wodurch sehr hohe räumliche Auflösungen erreicht werden können [142]. Je nach Einstellung des Linsensystems kann von einem Abbildungsmodus auf einen Beugungsmodus gewechselt werden. Durch die Fokussierung des Elektronenstrahls können Beugungsbilder für mikroskopische Bereiche aufgenommen werden, bzw. sogar einzelne Kristallite für Beugungsexperimente ausgewählt werden (SAED, engl. *selected area electron diffraction*). Dieser Beugungscontrast im Abbildungsmodus kann z.B. genutzt werden um Versetzungen, Grenzflächen und Zweitphasen abzubilden. Über den Phasencontrast der gebeugten Elektronen (HRTEM, engl. *high resolution transmission electron microscopy*) können einzelne Atome abgebildet werden.

Ein Transmissionselektronenmikroskop besteht dabei aus einem Vakuumsystem mit einer Elektronenquelle (Feldemissionskathode) und einem mehrstufigen Kondensorlinsensystem, welche den Elektronenstrahl so bündelt, dass er als nahezu paralleler Strahl mit geringer Ausdehnung auf die Probe trifft. Um eine ausreichende Transmission des Elektronenstrahls zu erhalten, müssen die Proben entsprechend dünn sein. Bei Elektronenenergien von ca. 60 keV bis 300 keV müssen die Probendicken je nach Fragestellung und Material in einem Bereich von 5 bis 100 nm liegen, was einen enormen Präparationsaufwand bedeutet [143]. Durch ein Blendensystem können nachfolgend Hellfeld- oder Dunkelfeld-Aufnahmen aufgenommen werden. Beim Hellfeld wird dabei der durchgehende Strahl ausgewählt. Im Dunkelfeld wird ein ausgewählter Reflex betrachtet. Neben

der elastischen Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe kommt es auch zu einer inelastischen Wechselwirkung mit den Atomen der Probe, was in einem Analytischen TEM ausgenutzt wird. Bei der Energiedispersiven Röntgen-Spektroskopie (EDS, engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*) wird das emittierte Röntgenspektrum eines kleinen Probenvolumens in einem Detektor gemessen. Über die charakteristische Röntgenstrahlung kann die chemische Zusammensetzung der Probe bestimmt werden.

4.5 Rasterkraftmikroskopie

Das Prinzip der Rasterkraftmikroskopie (AFM, engl. *atomic force microscopy*) beruht auf einer Messung der attraktiven und repulsiven Kräfte zwischen einer scharfen Spitze und der Probenoberfläche. Die Methode zählt zu den Rastersondenmethoden [144]. Das Rasterkraftmikroskop wurde im Jahr 1986 von BINNIG als Weiterentwicklung des Rastertunnelmikroskops (STM) vorgestellt [145]. Gegenüber dem STM bietet das AFM den Vorteil, dass auch die Topographie von nicht leitfähigen Proben untersucht werden kann. Die Messspitze befindet sich auf einem Federarm (engl. *cantilever*), welcher als Kraft-Sensor dient und mit Hilfe eines Piezo-Kristalls über die Probe gerastert wird. Als Messsignal dient die Auslenkung oder Verdrehung des Cantilevers, welche durch die Topographie und den daraus resultierenden Kräften bewirkt wird. Diese Auslenkung kann über die Veränderung der Position eines auf die Rückseite des Cantilevers gerichteten Laserstrahls über einen ortsempfindlichen Detektor (Diodenarray) gemessen werden. Der Probenstisch wird so verfahren, dass sich der Laserstrahl immer im Zentrum des Diodenarrays befindet. Der Topographiekontrast wird über den zurückgelegten Weg des Probenstichs berechnet und über eine Software graphisch dargestellt. Je nach Art der Wechselwirkung der Messspitze mit der Probe werden die Messmodi *Contact-Mode*, *Non-Contact-Mode* und *Tapping-Mode* unterschieden [144, 146]. Nach Aufnahme von AFM-Bildern kann über das z -Höhenprofil die Rauigkeit R_{rms} mit Hilfe einer Analysesoftware berechnet werden.

4.6 Ellipsometrie

Die Ellipsometrie erlaubt die zerstörungsfreie Bestimmung von Schichtdicken dünner Filme (1–1000 nm) sowie deren optischen Eigenschaften (Brechungsindex und Absorption) [147], auch für Mehrschichtsysteme. Linear oder zirkular polarisiertes Licht wird nach der Reflexion an der Probe bezüglich der Änderung des Polarisationszustands gemessen. In Abhängigkeit von Einfallswinkel und Wellenlänge werden die beiden Größen Amplitudenverhältnis Φ und Phasenverschiebung Δ zur Beschreibung des Polarisationszustands des reflektierten Lichtstrahls ermittelt. Die Interpretation der Messwerte erfolgt indirekt. Es wird ein mathematisches Modell zugrunde gelegt, welches die optischen Eigenschaften der Probe widerspiegelt. Ein solches Modell erlaubt die Berechnung von Φ und Δ , die an Messkurve angepasst werden. Für diese Arbeit wurde das Ellipsometer SE850 der Firma Sentech verwendet. Zur Bestimmung der Schichtdicke der Schichtsysteme ist die Kenntnis optischer Eigenschaften notwendig (Brechungsindex und Extinktionskoeffizient), welche in einem Auswerteprogramm der Fa. Sentech für SrTiO_3 und Pt verfügbar sind.

4.7 Strom-/Spannungsmessungen

Bei einer Strom-/Spannungsmessung wird eine Spannung an eine Probe angelegt und der Strom, der durch die Probe fließt, für eine bestimmte Zeitdauer gemessen. Für die Arbeit wurde als Spannungsprofil eine Stufenfunktion gewählt. Nach jeder Spannungsänderung wird dabei für eine bestimmte Zeit gewartet, bevor die jeweilige Strommessung durchgeführt wird, um einen stationären Stromfluss (d.h. einen Gleichgewichtszustand) sicherzustellen. Die benötigte Wartezeit vor der Messung ist invers proportional zur jeweiligen Leitfähigkeit der Probe.

4.8 Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie ist ein zerstörungsfreies Messverfahren zur Charakterisierung elektrischer Eigenschaften jeglicher Materialien und Bauteile. Dabei wird eine Wechselspannung mit definierter Amplitude und Frequenz und gegebenenfalls eine zusätzliche Gleichspannung an das zu untersuchende System angelegt. Üblicherweise werden Realteil und Imaginärteil der Impedanz Z (komplexer Widerstand) aufgezeichnet, die anschließend in die weiteren Schreibweisen Admittanz Y , Modulus M und Permittivität ϵ umgerechnet werden können [148, 149]. Wird die Frequenz während dieser Messung nicht variiert, wird von einer spannungsabhängigen Impedanzmessung gesprochen. Dagegen wird eine Messung bei konstanter Gleichspannung und wechselnder Frequenz als frequenzabhängige Impedanzmessung bezeichnet.

Die Impedanzspektroskopie bietet vielfache Anwendungsmöglichkeiten zur Charakterisierung von Dielektrika, Halbleitern, Elektrolyten, biologischen Materialien aber auch ganzen Bauteilen wie Kondensatoren oder Batterien [148]. Es besteht dazu die Möglichkeit das Verhalten realer Systeme direkt auf idealisierte Ersatzschaltbilder zu übertragen, so dass physikalische Prozesse, welche nebeneinander ablaufen, getrennt werden können, sofern diese zeitlich aufgrund ihrer Relaxationsfrequenz ausreichend voneinander getrennt sind. Die Auswahl des Ersatzschaltbildes birgt dabei ein erhöhtes Fehlerpotential bei der Interpretation der Messergebnisse, da unterschiedliche Ersatzschaltbilder zu identischen Ergebnissen führen können [150].

Bei der frequenzabhängigen Impedanzmessung werden als Messgrößen des Messgeräts der Realteil \Re und der Imaginärteil \Im der Impedanz in Abhängigkeit der Frequenz f erhalten. Alle weiteren Parameter, welche für die Auswertung der Daten notwendig sind wie zum Beispiel der Phasenwinkel θ , werden aus diesen Größen berechnet. Der Realteil und Imaginärteil der Impedanz lässt sich in der Vektorebene darstellen (siehe Abb. 4.6). Der Phasenwinkel θ beschreibt die zeitliche Verschiebung der Strom-Amplitude relativ zur Spannungs-Amplitude.

Die komplexe Impedanz Z besteht aus einem Realteil Z' und einem Imaginärteil Z'' , wobei diese beiden Größen mit den Messwerten des Messgeräts (\Re und \Im) gleichgesetzt werden können.

$$Z = Z' + iZ'' = \Re + i\Im \quad (4.8)$$

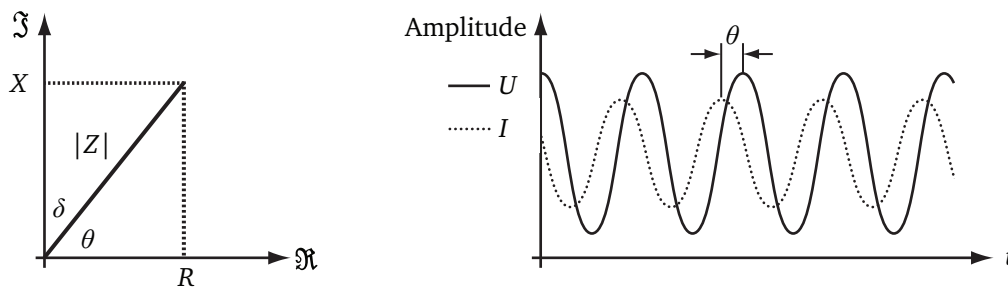


Abbildung 4.6: Darstellung von Realteil \Re und Imaginärteil \Im der Impedanz in der Vektorebene sowie zeitliche Verschiebung der Strom-Amplitude I um den Phasenwinkel θ zur Spannungs-Amplitude U .

In einem Ersatzschaltbild mit einem Widerstand und einem Blindwiderstand in Serie lassen sich der Realteil \Re direkt dem Widerstand R und der Imaginärteil dem Blindwiderstand X zuordnen (Gl. 4.9). Für eine Parallelschaltung von R und X setzt sich die Impedanz wie in Gleichung 4.10 gezeigt zusammen.

$$Z = R + iX \quad \text{für RX seriell} \quad (4.9)$$

$$Z = \frac{iRX}{R + iX} = \frac{RX^2}{R^2 + X^2} + i \frac{R^2X}{R^2 + X^2} \quad \text{für RX parallel} \quad (4.10)$$

Der Imaginärteil X kann nun über eine Kapazität C (Gleichung 4.11) oder eine Induktivität L (Gleichung 4.12) ausgedrückt werden.

$$X_C = \frac{1}{2\pi f C} \quad (4.11)$$

$$X_L = 2\pi f L \quad (4.12)$$

Zur Beschreibung der Messung ist es üblich das Datenpaar des Betrags der Impedanz $|Z|$ und des Phasenwinkels θ anzugeben, welche sich wie folgt berechnen:

$$|Z| = \sqrt{\Re^2 + \Im^2} \quad (4.13)$$

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{\Im}{\Re} \right) \quad (4.14)$$

Der Betrag der Impedanz sowie der Phasenwinkel sind dabei modellunabhängig, ermöglichen aber eine einfache Beschreibung des Bauteils. Aus dem Phasenwinkel lässt sich direkt schließen, ob sich ein Bauteil induktiv, resistiv oder kapazitiv verhält. Für einen idealen Kondensator beträgt $\theta = -90^\circ$, für einen idealen Widerstand ist $\theta = 0^\circ$ und für eine ideale Induktivität beträgt

$\theta = 90^\circ$. Der sogenannte Verlustfaktor beschreibt die Abweichung vom idealen Verhalten und wird durch $\tan \delta$ ausgedrückt (siehe dazu auch die Darstellung in der Vektorebene in Abb. 4.6). Der Kehrwert des Verlustfaktors $\tan \delta$ wird als Qualitätsfaktor Q bezeichnet und berechnet sich wie folgt:

$$\tan \delta = -\frac{\Re}{\Im} = Q^{-1} \quad (4.15)$$

Für Ersatzschaltbilder mit zwei Unbekannten lassen sich bei den zwei Messgrößen Realteil \Re und Imaginärteil \Im auch modellabhängige Größen berechnen. Für diese Arbeit sind dabei zwei Ersatzschaltbilder relevant. Zum einen ist dies eine Reihenschaltung von einem Widerstand und einem Kondensator (seriell, Index s), zum anderen handelt es sich um eine Parallelschaltung von Widerstand und Kondensator (parallel, Index p). Kapazität und Widerstand können nach Gleichung 1 (Serienschaltung) bzw. Gleichung 2 (Parallelschaltung) berechnet werden.

$$C_p = -\frac{1}{2\pi f \Im \left(1 + \left(\frac{\Re}{\Im}\right)^2\right)} \quad R_p = \Re \left(1 + \left(\frac{\Im}{\Re}\right)^2\right) \quad (4.16)$$

$$C_s = -\frac{1}{2\pi f \Im} \quad R_s = \Re \quad (4.17)$$

Neben den bisher gezeigten Größen existieren auch noch Werte, welche auf die Geometrie des jeweiligen Bauteils, in dieser Arbeit des Kondensators, bezogen sind wie Modulus M und die Permittivität ϵ . Zur Berechnung beider Größen ist die Definition eines äquivalenten Kondensators C_0 (siehe Gleichung 4.18) notwendig. Die Kapazität dieses Kondensators setzt sich zusammen aus der Elektrodenfläche A , dem Elektrodenabstand d sowie der Permittivität des Vakuums ϵ_0 , da der äquivalente Kondensator kein Dielektrikum berücksichtigt.

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (4.18)$$

Der Modulus M ist mit der Impedanz wie folgt verknüpft:

$$M = i\omega C_0 Z = M' + iM'' \quad (4.19)$$

Der Kehrwert des Modulus M stellt die Permittivität dar. Wenn die Permittivität eines Bauteils nur durch die Materialeigenschaften des Dielektrikums bestimmt wird, so stellt der Realteil der Permittivität ϵ' die relative Permittivität ϵ_r des betrachteten Materials dar.

$$\epsilon = M^{-1} = \frac{1}{i\omega C_0 Z} = \epsilon' - \epsilon'' \quad (4.20)$$

$$\epsilon' = \left(\frac{\Im}{\Re^2 + \Im^2} \right) \left(\frac{d}{2\pi f \epsilon_0 A} \right) \quad (4.21)$$

Messprinzip und Messaufbau

Bei der Impedanzmessung werden die Amplitude $|Z|$ und der Phasenwinkel θ zwischen angelegter Spannung und resultierendem Strom gemessen, bzw. der Realteil \Re und Imaginärteil \Im der Impedanz. Zur Messung der komplexen Impedanz ist es nötig Spannung U und Stromfluss I durch die Probe zu bestimmen [149]. Die Probe wird in diesem Zusammenhang auch als DUT (engl. *device under test*) bezeichnet. Zur genaueren Messung der Impedanz wird die Strommessung über einen Strom-Spannungs-Konverter durchgeführt, welcher aus einer Spannungsquelle und einem Widerstand R_r besteht. Durch die Spannungsquelle wird innerhalb des Widerstands ein Strom erzeugt, welcher dem Strom durch die Probe mit entgegengesetztem Vorzeichen entspricht. Dadurch fällt zwischen der Probe und dem Widerstand R_r keine Spannung ab, und eine virtuelle Erdung wird erzeugt. Das Potential kann in Abhängigkeit des AC-Signals automatisch auf Null angepasst werden (engl. „*auto-balancing bridge method*“, eine detaillierte Beschreibung findet sich in [149]). Mit dieser Methode können die verwendeten Widerstände an die Leitfähigkeit der Probe angepasst werden. Die Berechnung der Impedanz erfolgt dann nach Gleichung 4.22 (das zugehörige schematische Messprinzip ist in Abbildung 4.7 a) gezeigt).

$$Z = R_r \frac{U_x}{U_r} \quad (4.22)$$

Die Messung des Phasenwinkels θ mit ausreichender Genauigkeit wird aufwendig, sobald der Phasenwinkel Werte idealer Komponenten annimmt. Für einen idealen Kondensator beträgt $\theta = -90^\circ$. Für das verwendete Messgerät, den Impedance Analyzer 4294A der Fa. Agilent, gibt der Hersteller eine Messgrenze von $Q=1100$ (entspricht einem Phasenwinkel $\theta = -89,948^\circ$) bei einer Frequenz von 1 MHz und der Messung eines Kondensators mit $C=100$ pF an [151].

Eine deutliche Fehlerquelle bei der Messung des Phasenwinkels stellt die Kabelführung und Abschirmung der Kabel dar. Der Einfluss der Probenkontaktierung und die Optimierung der Verkabelung zu einer sogenannten „*four-terminal pair*“-Konfiguration wird detailliert in der Arbeit von BAYER beschrieben [16]. Dort wird gezeigt, dass die Kabelführung besonders die Werte des Qualitätsfaktors bei Frequenzen im MHz-Bereich beeinflusst. Durch die Verwendung der „*four-terminal pair*“-Konfiguration wird der Messbereich zu höheren Frequenzen erweitert, sodass Messungen bei 100 kHz verlässliche Werte liefern.

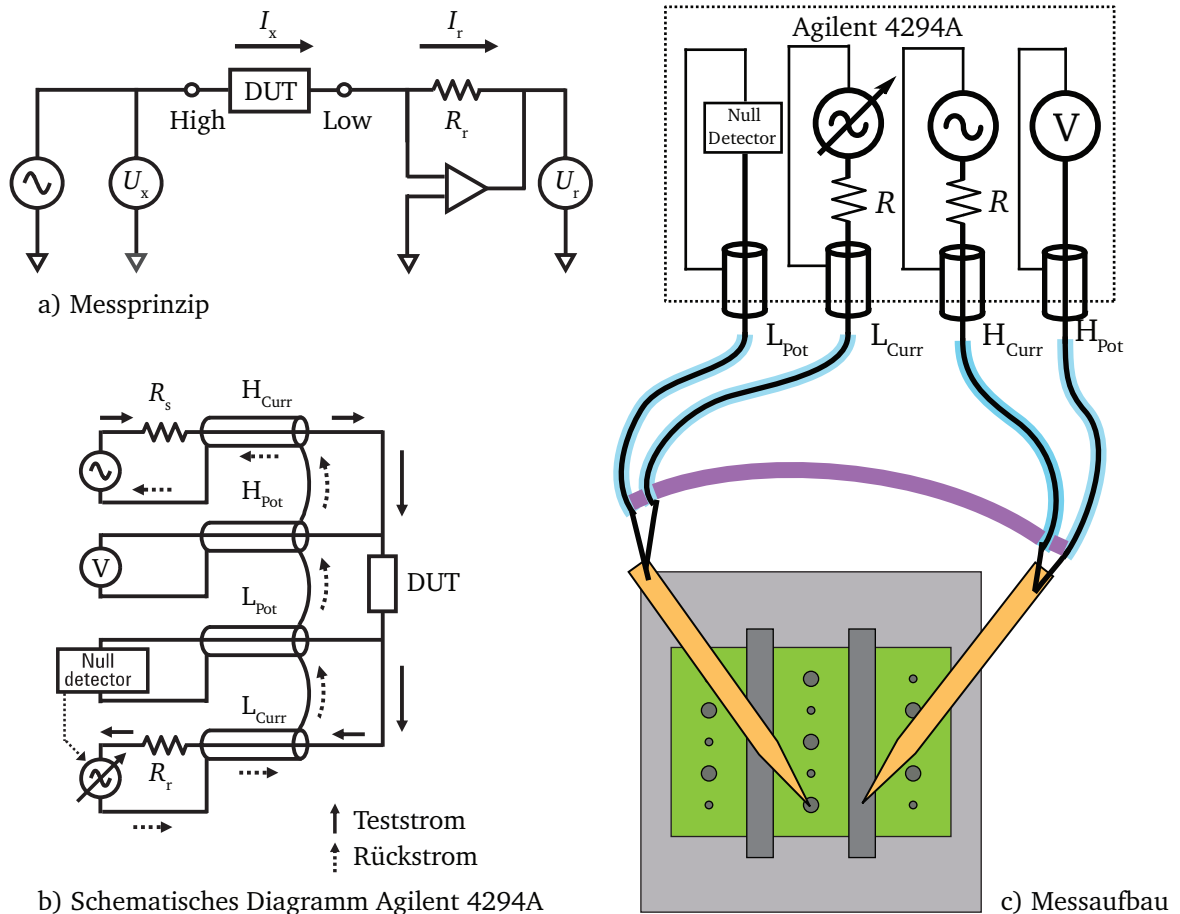
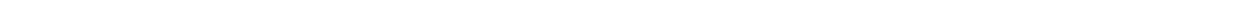


Abbildung 4.7: Gezeigt ist in a) die schematische Darstellung des Messprinzips der Impedanz, welche auf der Messung des Stromflusses durch eine Probe bei angelegtem AC- und DC-Signal beruht. Praktikabel ist es, wenn diese Strommessung auf der Low-Seite über eine zweite Spannungsquelle U_r und einen Widerstand virtuell geerdet [151] wird. In Bild b) und c) ist schematisch die Kabelführung des Agilent 4294A Messgeräts zur Probe in der „four-terminal pair“-Konfiguration gezeigt [151].



5 Durchführung

5.1 Schichtherstellung

Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schichten wurden am Darmstädter Integrierten System für Materialforschung (DAISY-Mat) [152] hergestellt. Dabei handelt es sich um ein Ultrahochvakuum- (UHV)-System, in welchem Dünnschicht-Depositionseinheiten über eine Verteilerkammer mit einem Photoelektronen-Spektrometer verbunden sind. Das System ist schematisch in Abbildung 5.1 dargestellt. Der Basisdruck der Verteilerkammer beträgt dabei ca. 10^{-9} mbar und ermöglicht einen Probentransfer zur Analyseeinheit des Systems, ohne dass Gasspezies der Umgebungsluft von der Probe adsorbiert werden können. Allerdings befinden sich selbst bei diesen niedrigen Drücken noch geringe Mengen der Gasspezies (z.B. H_2 , H_2O , CO_2 , Kohlenwasserstoffe) in den UHV-Kammern. Die Adsorption dieser Gasteilchen ist bei einem Basisdruck von 10^{-9} mbar zwar langsam, dennoch sollte nach der Deposition eine verlängerte Lagerdauer vermieden werden. Adsorbate können zu einer chemischen oder physikalischen Modifizierung der Oberfläche führen, was die oberflächensensitiven XPS-Messungen deutlich beeinflussen kann. Die hergestellten Schichten wurden daher direkt nach der Deposition mit der Photoelektronenspektroskopie *in-situ* charakterisiert, so dass Einflüsse von Adsorbaten minimiert werden können. Dies wird später anhand von Übersichts-XP-Spektren näher erläutert (siehe Abbildung 8.1).

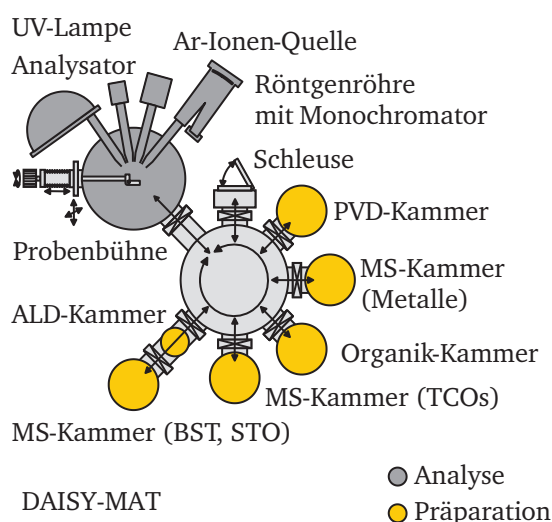


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des Ultrahochvakuumsystems DAISY-Mat (Darmstädter Integriertes System für Materialforschung). Die Depositionseinheiten für die Magnetron-Kathodenzerstäubung (MS), Physikalische Gasphasenabscheidung (PVD) und Atomic Layer Deposition (ALD) sind über eine Verteilerkammer mit der Analyseeinheit verbunden, welche aus einem Physical Electronics PHI 5700 Spektrometersystem besteht.

Substratvorbehandlung

Verschiedene Substratmaterialien fanden in dieser Arbeit Verwendung. Ausgangspunkt war die Verwendung von kommerziellen platinieren Silizium-Wafern der Fa. Inostek, Ansan, Korea mit einer Schichtfolge Si/SiO₂/TiO₂/Pt. Die Wafer wurden mit einem Diamantstift angeritzt und dann in (10 x 10) mm² große Stücke gebrochen. Diese wurden in einem Ultraschallbad in Aceton für 15 min gereinigt und anschließend mit Isopropanol, Ethanol und destilliertem Wasser gespült, wobei die Substrate zwischen jedem Spülschritt unter einem Stickstoff-Strom getrocknet wurden. Zum Großteil wurden in dieser Arbeit allerdings kommerzielle Saphir-Einkristalle (Fa. CrysTec, Berlin) mit einer (0001)-Orientierung und MgO-Einkristalle (Fa. Alineason, Frankfurt) mit (100)- und (110)-Orientierung verwendet. Die Saphir-Einkristalle besaßen eine Größe von (10 x 10) mm² und waren beidseitig epipoliert, die MgO-Einkristalle hatten ebenfalls eine Größe von (10 x 10) mm² und waren einseitig epipoliert. Zur Kontrolle der Oberflächen wurden AFM-Aufnahmen angefertigt. Diese zeigten lediglich größere Staub-Partikel für alle Einkristalle, welche durch sorgfältiges mehrfaches Abblasen unter einem Stickstoff-Strom entfernt werden konnten. Dieser Reinigungsschritt wurde kurz vor dem Einschleusen der auf dem Probenträger montierten Substrate in das UHV-System nochmals wiederholt.

Tabelle 5.1: Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Substrate, sowie deren Hersteller. Alle Substrate sind epipoliert und haben eine Größe von (10 x 10) mm².

Material	MgO	MgO	Al ₂ O ₃	Si/SiO ₂ /TiO ₂ /Pt
Orientierung	(100)	(110)	(0001)	Si(100), Pt(111)
Hersteller	Alineason	Alineason	CrysTec	Inostek

Schichtdeposition

Für die Schichtdeposition wurde in dieser Arbeit ausschließlich die Magnetron Kathodenzerstäubung (MS) eingesetzt, wobei die Abscheidung in allen drei MS-Depositionseinheiten des UHV-Systems DAISY-Mat durchgeführt wurde. Der schematische Aufbau einer Depositionsanlage für Magnetron-Kathodenzerstäubung ist in Abb. 5.2 gezeigt [153]. Sie besteht im wesentlichen aus einer Vakuumkammer mit einem beheizbaren Probenträger sowie einem Gaseinlass für die Prozessgase. Das Magnetron wird mit dem abzuscheidenden Material bestückt. Es wurden Magnetron-Kathoden des Typs Ion'X-2“ UHV des Herstellers Thin Film Consulting, Grafenberg verwendet. Über Massenflussregler können kontrolliert die Prozessgase in die Depositionskammer eingelassen werden. Die Einstellung des Prozessdrucks erfolgt über eine Variation des Pumpquerschnitts. Typischerweise werden Druckbereiche von 10⁻³ mbar bis 10⁻² mbar eingestellt. Wird der Sputter-Prozess gestartet, werden zunächst präferentiell Adsorbate und leichtere Atome vom Target entfernt, so dass die Target-Oberfläche zunächst an einer oder mehreren Komponenten verarmt. Dadurch wird aber nach einiger Zeit auch die Abtrage für diese Komponenten reduziert, so dass sich ein stabiler Zustand einstellt, welcher konstante Abscheidebedingungen ermöglicht.

Dies wird auch als Konditionierung des Targets bezeichnet. Um während dieser Konditionierungsphase eine Kontamination des Substrats zu verhindern wird das Magnetron durch eine Blende (*shutter*) räumlich vom Substrat getrennt. Durch das Öffnen der Blende kann die Abscheidung gestartet werden. Die wichtigsten Prozessparameter für die Abscheidung sind die Substrattemperatur T_{sub} , die Leistung des Plasmas P , der Gesamtdruck p , der Gasfluss der einzelnen Prozessgase sowie der Abstand zwischen Substrat und Target d_{st} [14, 104, 153].

So genannte Abstandsreihen, d.h. Schichten einer Targetzusammensetzung bei welchen lediglich der Depositionsabstand d_{st} variiert wurde, wurden in einer Kammer in kurzer zeitlicher Folge und mit gleichem Magnetron durchgeführt, um mögliche Einflüsse der Depositionskammer zu minimieren. Für den Einbau der Targets (Durchmesser 2" \approx 50,8 mm) musste die Depositionskammer jeweils belüftet werden. Daher wurde vor jeder Schichtabscheidung die Kammer durch die eingebaute Halogenlampe in einer Sauerstoff-Atmosphäre geheizt, um mögliche Adsorbate zu entfernen oder zu oxidieren. Es wurde vor der Schichtabscheidung zudem darauf geachtet, dass das Target nach einer Belüftung für mindestens 5 Stunden unter den gewählten Depositionsbedingungen konditioniert wurde, um mögliche Einflüsse von oxidierten oder kontaminierten Oberflächen zu minimieren.

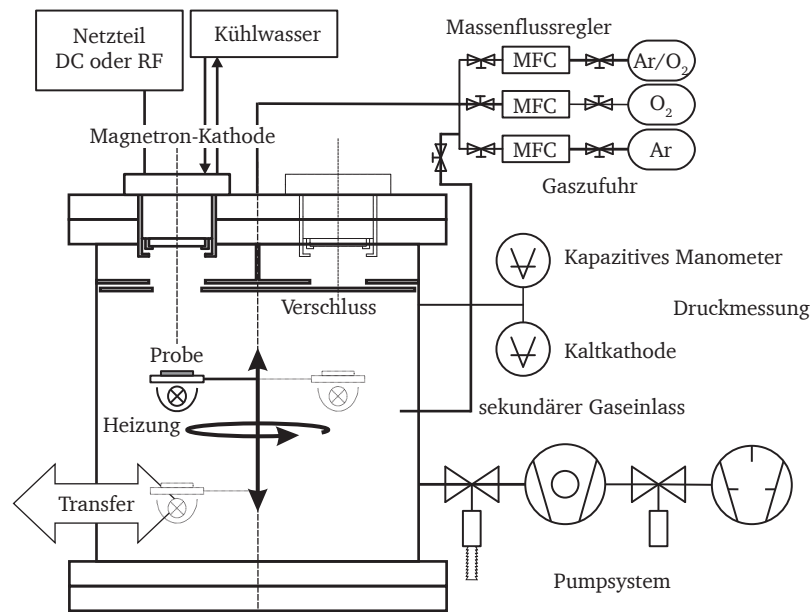


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Depositionskammer OXID 2 des DAISY-MAT für die Herstellung dünner Schichten mit der Magnetron-Kathodenzerstäubung nach [153]. Der Gaseinlass kann neben dem Einlass durch den Kammerdeckel auch an einer zweiten Stelle oberhalb des Pumpsystems erfolgen.

Für $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ wurden im Verlauf dieser Arbeit mehrere Targets verwendet, welche sich zwar in der vom Hersteller angegebenen Reinheit nicht unterscheiden, für die jedoch deutliche Unterschiede in der Position des Fermi-niveaus E_{F} auf Platin-Substraten beobachtet wurde [16]. Die Targets BST11 (Hersteller Mateck) und BST12 (Hersteller Kurt J. Lesker) werden daher der Nomenklatur von BAYER folgend entsprechend der Lage von E_{F} als BST_{LO} beziehungsweise BST_{HI} bezeichnet. Die Unterschiede werden in Kapitel 8.3 näher beleuchtet. Eine Übersicht der

verwendeten Targets und der Prozessparameter ist in Tabelle 5.2 zu finden. Fand die Schichtdeposition bei erhöhten Temperaturen statt, wurde das eingeschleuste Substrat im jeweiligen Prozessgas aufgeheizt. Dieser Aufheizvorgang wurde durch eine Eurotherm-Heizungssteuerung kontrolliert durchgeführt und dauerte für eine Zieltemperatur von 650 °C ca. 30 min. Über eine manuell verschiebbare Blende wurde die Deposition gestartet. Die vorherige Konditionierung fand mit geschlossener Blende statt. Nach der Abscheidung wurde die Blende wieder geschlossen und das Substrat kontrolliert mit einer Rate von ca. 10 K/min bis zur Raumtemperatur im Prozessgas abgekühlt.

5.2 Charakterisierung

Photoelektronenspektroskopie

Die XPS-Messungen in dieser Arbeit wurden an einem Physical Electronics PHI 5700 Spektrometersystem durchgeführt. Dabei wurde für alle Messungen eine monochromatisierte Aluminium K_{α} Anregungsstrahlung mit einer Energie von $h\nu = 1486,6$ eV verwendet. Der Kristall-Monochromator verringert die Linienbreite der Röntgenstrahlung auf einen Wert $< 0,4$ eV, was aus der Breite der Fermi-Kante bestimmt werden kann. Die Energieauflösung der Spektren ergibt sich aus der Breite der Röntgenlinie und der Energieauflösung des Analysators und beträgt ca. 0,4 eV. Sowohl Monochromator als auch der Detektor befinden sich im Spektrometer in einem Winkel von $\beta = 45^\circ$ relativ zur Probenoberflächen-Normalen. Die emittierten Photoelektronen passieren eine Säule mit elektromagnetischen Linsen sowie einer Blende, die den Bereich der analysierten Probenoberfläche auf einen Durchmesser von $800 \mu\text{m}$ begrenzt. Neben der natürlichen Linienbreite der Emissionslinie bestimmt die Energieauflösung des Analysators, welche im Wesentlichen von der Passenergie abhängt, die Emissionslinienbreite. Für schnelle Übersichtsspektren mit hohem Signal/Rauschverhältnis werden daher auf Kosten der Energieauflösung eine Passenergie E_{pass} von 187,85 eV, eine Integrationszeit von 100 ms und eine Schrittweite von 0,8 eV verwendet. Höheraufgelöste Detailspektren der Rumpfniveaumissionen und der Valenzbandregion werden mit einer Passenergie von $E_{\text{pass}} = 5,85$ eV, einer Integrationszeit von 50 ms pro Messpunkt und einer Schrittweite von 0,05 eV aufgenommen. Zur Bestimmung absoluter Bindungsenergien wird eine Genauigkeit von 0,1 eV angegeben [154]. Zur Kalibrierung der Bindungsenergieskala wurden für jeden Messtag die Rumpfniveaumissionen dreier Metallfolien (Silber Ag $3d_{5/2}$, Gold Au $4f_{7/2}$ und Kupfer Cu $2p_{3/2}$) sowie der Bereich der Fermikante E_{F} von Silber gemessen. Vor der Messung wurden die Metallfolien für ca. 5–10 min durch Beschuss mit Argon-Ionen der Energie 1 keV von Adsorbaten oder Oxidschichten gereinigt. Anhand der ermittelten Bindungsenergieverschiebungen relativ zu den bekannten Literaturwerten ($E_{\text{Bin}}^{\text{Ag } 3d} = 368,27$ eV, $E_{\text{Bin}}^{\text{Au } 4f} = 84,00$ eV, $E_{\text{Bin}}^{\text{Cu } 2p} = 932,67$ eV sowie $E_{\text{F}} = 0$ eV [136]) kann mithilfe der Software Igor Pro (Wavemetrics, Lake Oswego, USA) die Bindungsenergie korrigiert werden. Mit diesem Programm wurde neben der Kalibration die gesamte Auswertung der XP-Spektren, d.h. Untergrundkorrektur der Rumpfniveaumissionen, Bestimmung der Bindungsenergien und Berechnung der Zusammensetzung durchgeführt. Zur Bestimmung der integralen Intensitäten der Rumpfniveaumissionen muss der

Tabelle 5.2: Übersicht über die verwendeten Targets und zugehörigen Parameter für die Schichtabscheidung mit der Magnetron Kathodenzerstäubung. Dabei ist x_{O_2} der Sauerstoffanteil im Prozessgas, p der Gesamtprozessdruck, T_{sub} die Substrat-Temperatur, d_{st} der Abstand zwischen Substrat und Target und P die verwendete Leistung. Sofern Intervalle für einzelne Parameter angegeben sind, wurden diese in dieser Arbeit variiert.

Material	SrTiO ₃	Ba _{0,1} Sr _{0,9} TiO ₃	Ba _{0,3} Sr _{0,7} TiO ₃	Ba _{0,5} Sr _{0,5} TiO ₃	Ba _{0,6} Sr _{0,4} TiO ₃	Ba _{0,8} Sr _{0,2} TiO ₃	BaTiO ₃	Pt
Targetreinheit	99,99	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,99
Targethersteller	Mateck	Lesker	Mateck	Williams	Lesker	Mateck	Williams	verschiedene ¹
Prozessgas	Ar + O ₂	Ar + O ₂	Ar + O ₂	Ar + O ₂	Ar + O ₂	Ar + O ₂	Ar + O ₂	Ar + O ₂
x_{O_2} [%]	0-50	1	1	1	1-10	1	1	0-10
p [Pa]	4	4	4	4	4	4	4	0,5-4
T_{sub} [°C]	650	650	650	25-650	650	650	650	25-650
d_{st} [cm]	5-10	5-10	5-10	5-10	5-10	5-10	5-10	5-10
P [W]	50	50	50	25-50	50	50	50	5-15 (DC)

¹ Kurt J. Lesker, FHR, Alineason.

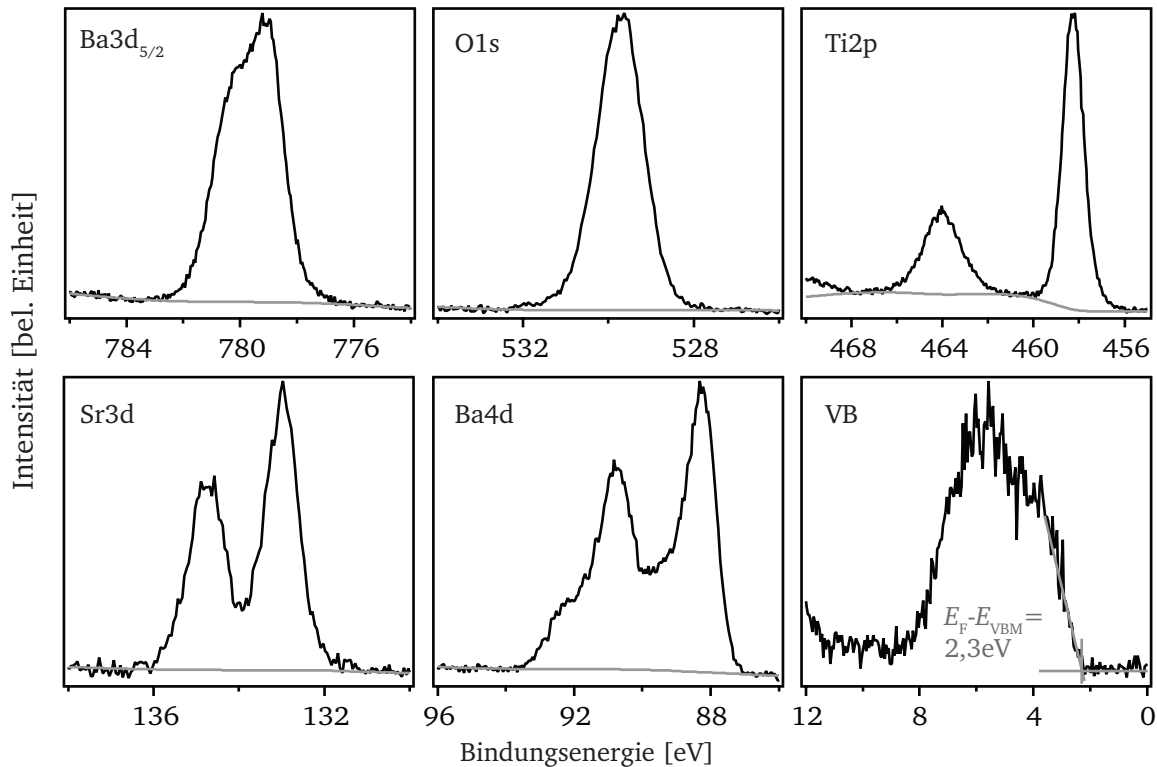


Abbildung 5.3: XPS Rumpfniveau-Emissionen und Valenzbandbereich VB für eine $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ Schicht. Der für die Bestimmung der integralen Intensitäten abgezogene Untergrund ist grau eingezeichnet. Für die Ti 2p-Emission wurde der Untergrund mit einer Tougaard-Funktion abgezogen [155], für die O 1s-, Sr 3d-, Ba 3d- und Ba 4d-Emissionen wurde eine Polynomfunktion für die Substraktion des Untergrunds verwendet. Die Bindungsenergie des Valenzbandmaximums wurde durch den Schnittpunkt der horizontalen Extrapolation des Untergrunds und der linearen Annäherung der Valenzbandkante ermittelt, was beispielhaft ebenfalls eingezeichnet ist.

Untergrund von den Spektren subtrahiert werden. Für die Ti 2p Emission erfolgte dies mit einer Tougaard-Funktion [155], für die Emissionen O 1s, Sr 3d, Ba 3d und Ba 4d wurde eine Polynomfunktion verwendet. In Abbildung 5.3 sind alle gemessenen Rumpfniveaumissionen für eine $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ Schicht dargestellt, die Untergrundkorrektur wurde grau eingezeichnet. Ausserdem ist in dieser Abbildung die Messung der Valenzbandregion dargestellt. Nach der Berechnung der integralen Intensitäten wurden die relativen Konzentrationen nach Gl. 4.3 und die Atomverhältnisse nach Gl. 4.4 berechnet. Die dafür verwendeten Empfindlichkeitsfaktoren der jeweiligen Emissionslinien eines Elements für die Berechnung der Zusammensetzung der $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ -Schichten sind in Tab. 5.3 aufgelistet.

Die Bindungsenergie von symmetrischen Emissionslinien wurde nach vorheriger Untergrundkorrektur durch einen Fit mit einer Gauß-Funktion am Maximum der Emission erhalten. Bei Überlagerung mehrerer Komponenten (z.B. bei Ba $3d_{5/2}$) wurde eine Fit-Anpassung mithilfe mehrerer Voigt-Funktionen durchgeführt, welche eine Faltung aus einer Gauß- und einer Lorentz-Funktion darstellen. Dabei lassen sich Intensität, Gewichtung des Gauß- bzw. Lorentz-Anteils, Bindungsenergie und Halbwertsbreite an die gemessenen Daten anpassen. Die Bindungsenergie des Valenzbandmaximums wurde durch den Schnittpunkt der horizontalen Extrapolation des Untergrunds

und der linearen Annäherung der Valenzbandkante ermittelt. Nach CHAMBERS *et al.* stellt dies für SrTiO₃ ein geeignetes Verfahren dar [156].

Tabelle 5.3: Verwendete Empfindlichkeitsfaktoren *ASF* [136] für alle gemessenen Rumpfniveaumissionen zur Bestimmung der Zusammensetzung von Ba_xSr_{1-x}TiO₃.

Emissionslinie	Ba 3d _{5/2}	O 1s	Ti 2p	Sr 3d	Ba 4d
ASF	6,361	0,711	1,798	1,578	2,627

Schichtdickenmessung

Alle in dieser Arbeit hergestellten dünnen Schichten wurden direkt nach der Schichtdeposition und der folgenden Charakterisierung durch die Photoelektronenspektroskopie auf ihre Schichtdicke untersucht. Dabei wurden standardmäßig, soweit anwendbar, zwei Untersuchungsmethoden durchgeführt: zum einen die Profilometrie und zum anderen die Ellipsometrie. Für reflektierende Schichten wie Platin sind Messungen der Schichtdicke mit der Ellipsometrie nicht möglich, daher wurden in diesem Fall ausschließlich Profilometrie-Messungen zur Schichtdickenbestimmung durchgeführt. Im Falle der Ba_xSr_{1-x}TiO₃-Schichten wurde jedoch immer eine Kombination beider Methoden durchgeführt. In Einzelfällen wurden zum Vergleich andere Methoden der Schichtdickenmessung verwendet wie die Weißlicht-Interferometrie oder die direktes Ablesen aus einer TEM-Abbildung am Querschnitt.

Für die Profilometer-Messungen wurde ein Gerät DektakXT der Firma Bruker verwendet. Die Profilometrie ist eine mechanische Methode der Schichtdickenbestimmung, dadurch sind auch vollständig reflektierende Schichten messbar. Die Messung erfordert das Vorhandensein einer Kante von Schicht zu Substrat, welche typischerweise durch die Abschattung einer Maske während des Depositionsprozesses entsteht. Über diese Kante wird eine Messspitze gefahren und die Höhenänderung elektromagnetisch gemessen [128]. Es wurde eine Spitze mit 12,5 μm Radius verwendet, welche mit einer Belastung von 3 mg und einer Geschwindigkeit von ca. 0,1 mm/s über die Kante gefahren wurde. Für jede Probe wurden dabei mindestens 3 Messungen (idealerweise 5 Messungen) an verschiedenen Stellen der Kante durchgeführt und ein Mittelwert bestimmt. Bei einer stark verbreiterten Kante, Abschrägungen der Substratkanten oder Wölbungen der Schicht (z.B. durch Delaminationen) führt diese Methode zu stark schwankenden Messergebnissen. Wurden Schwankungen größer als 50 nm (bei einer erwarteten Schichtdicke von ca. 300 nm) beobachtet, wurden die Ergebnisse nicht zur Schichtdickenbestimmung verwendet (geringere Abweichungen <50 nm der Ergebnisse sind z.B. auf eine nicht zentrierte Positionierung der Probe unterhalb des Magnetrons zurückzuführen und wurden in dieser Arbeitsgruppe bereits früher beobachtet). In diesem Fall wurden nur Ergebnisse der Ellipsometrie-Messungen verwendet.

Für teilweise lichtdurchlässige Materialien wie Ba_xSr_{1-x}TiO₃-Schichten kann die spektroskopische Ellipsometrie zur optischen Schichtdickenbestimmung verwendet werden. Für diese Arbeit wurde ein Ellipsometer SE850 der Firma Sentech verwendet. Dabei wird in Abhängigkeit der Wellenlänge von 380 nm bis 800 nm die Änderung der elliptischen Polarisation des auf die Probe fallenden

Lichts gemessen. Die beiden Größen Amplitudenverhältnis Ψ und Phasenverschiebung Δ beschreiben dabei den Polarisationszustand des reflektierten Lichtstrahls. Eine exemplarische Messung an einer $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Schicht, abgeschieden auf Pt, ist in Abb. 5.4 gezeigt. Vor jeder Messung wurde dabei mit einem Mikroskop genau auf die Probenoberfläche fokussiert, was durch eine in der Höhe verfahrbare Probenbühne erreicht wird. Nach der Messung wurde ein mathematisches Modell den Messdaten angepasst, wodurch ein Wert für die Schichtdicke erhalten wurde. Für jede Probe wurden dabei 5 Messungen an verschiedenen Punkten der Oberfläche durchgeführt, wobei darauf geachtet wurde die Probe nach jeder Messung leicht im Winkel zum Primärstrahl zu verdrehen, um Einflüsse der kristallographischen Orientierung auf das Messergebnis zu minimieren. In dieser Arbeit wurden bei der Schichtdickenbestimmung mit Hilfe der Ellipsometrie keine größeren Schwankungen der Schichtdicken beobachtet, weshalb jeweils ein Mittelwert aus den Einzelmessungen gebildet wurde.

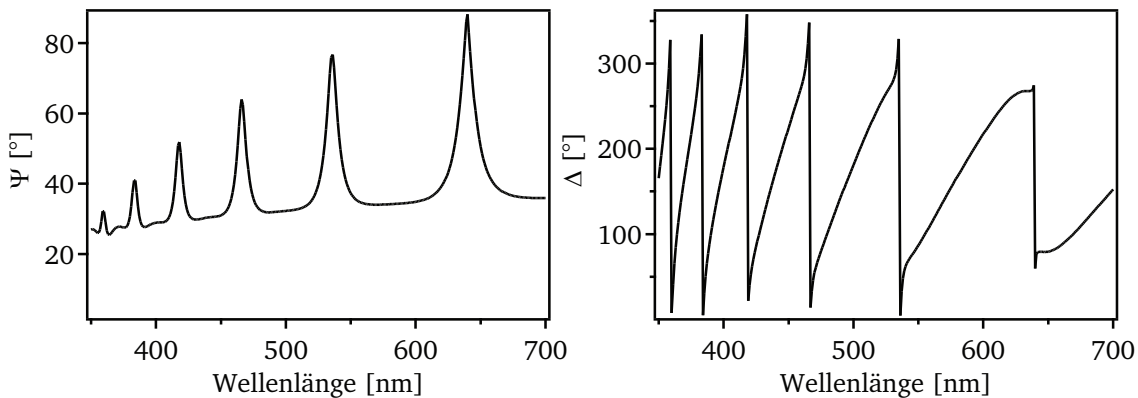


Abbildung 5.4: Beispielhafte Messung der ellipsometrischen Winkel Amplitudenverhältnis Ψ und Phasenverschiebung Δ einer $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Schicht auf Pt. Die berechnete Schichtdicke beträgt in diesem Fall 657 nm.

Um die erhaltenen Schichtdickenmessungen zu überprüfen, wurden an einzelnen Proben Vergleichsmessungen mit verschiedenen Methoden durchgeführt. Transmissionsmessungen an $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Schichten auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ wurden an einem UV/VIS/NIR Lambda 900 Spektrometer der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe des Programms Diplot¹. Vergleichend wurden für die gleichen Proben Messungen an einem Weißlicht-Interferometer durchgeführt. Für einzelne, auf Pt abgeschiedene SrTiO_3 -Schichten wurden TEM-Querschnitte präpariert. Dabei kann über die Skalierung in der Hellfeldaufnahme die Schichtdicke bestimmt werden. Zur Auswertung wurde das Programm Lince [157] verwendet. Die Ergebnisse der Vergleichsmessungen sind in Abb. 7.1 dargestellt.

Rasterkraftmikroskopie

Untersuchungen bezüglich der Morphologie der Dünnschichtoberflächen wurden in dieser Arbeit mit einem Rasterkraftmikroskop AFM (engl. *atomic force microscopy*) durchgeführt. Alle Bilder

¹ E. Lotter; www.diplot.de

wurden dabei an einem MFP-3D Mikroskop der Firma Asylum Research angefertigt. Die Messungen fanden jeweils im *Non-Contact*-Modus statt und es wurden Aluminium-beschichtete Messspitzen der Firmen Olympus bzw. Bruker verwendet (RTESPA, Spitzenradius 8 – 12 nm). Nach Einbau der Proben und Justage der Spitzenhöhe wurde vor jeder Messung 30 min gewartet um ein thermisches Gleichgewicht zwischen Probe und Spitze herzustellen. Nichtgleichgewichtsbedingungen können zu einem so genannten thermischen Drift führen [158], welcher sich im Messbild in einer starken Unschärfe äußert. Die AFM-Hauptuntersuchungen fanden an Substraten und Pt-Schichten statt, hier wurden an mehreren Messpunkten Bereiche von $10\ \mu\text{m} \cdot 10\ \mu\text{m}$ gescannt. Vereinzelt wurden Vergrößerungen bis $1\ \mu\text{m} \cdot 1\ \mu\text{m}$ aufgenommen. Eine im Messprogramm integrierte Software erlaubt zudem die Berechnung von Rauigkeiten R_{rms} . Für $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ -Schichten wurden exemplarisch Messungen für verschiedene Depositionsabstände durchgeführt.

Röntgendiffraktometrie

Die Strukturuntersuchungen wurden an einem Fünf-Kreis-SmartLab-Diffraktometer der Firma Rigaku durchgeführt. Neben dem $\theta - 2\theta$ -Goniometer besitzt das Diffraktometer eine Euler-Wiege sowie einen *in-plane*-Streuungsarm. Die Euler-Wiege ermöglicht die Bewegung der Probe um den χ -Kreis von -90° bis $+90^\circ$ sowie ϕ -Rotationen bis zu 360° und eine Veränderung der Probenhöhe. Durch diese Bewegungen sind Messungen des gesamten reziproken Raums möglich. Alle Messungen wurden in Parallelstrahlgeometrie durchgeführt. Als Röntgenstrahlung wurde Cu K_α -Strahlung mit einer Wellenlänge von $1,54056\ \text{\AA}$ [159] verwendet. Nach der Röntgenquelle folgt im Aufbau ein (220)Ge-Primärmonochromator (Channelcut), gefolgt von vertikalen und horizontalen Blenden. Die Probe wird auf einem Probenstisch positioniert und lediglich für Messungen, welche eine Bewegung des χ -Kreises erfordern, durch ein Klebeband fixiert. Hinter der Probe wird eine 5° -Langsollerblende eingesetzt, die Detektion erfolgt über einen NaI-Szintillationszähler.

Strukturmessungen an dünnen Schichten auf einkristallinen Substraten erfordern eine besondere Probenjustage. Daher wird in dieser Arbeit nicht die standardmäßig verwendete Halbabschattung der Röntgenstrahlung durch die Probenoberfläche verwendet, da die einkristallinen Substrate durch den Herstellungsprozess eine geringe Fehlorientierung der Schnittfläche aufweisen können. Dieser äußert sich in einem Winkel $>0^\circ$ zwischen Probenoberfläche und Netzebenennormale. Zur Justage werden daher aufeinanderfolgende z - und ω -Messungen durchgeführt, während der Beugungswinkel je nach Einkristallsubstrat konstant gehalten wird. Alle in dieser Arbeit hergestellten $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ -Schichten sowie ausgewählte Pt-Schichten wurden mit einer symmetrischen *out-of-plane* θ - 2θ Messung untersucht. Um den Grad der Orientierung der Pt-Schichten zu untersuchen wurden weiterhin ω - und ϕ -Messungen durchgeführt.

Transmissionselektronenmikroskopie

Exemplarische SrTiO_3 -Schichten wurden für die Messung im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) vorbereitet. Dabei wurden Querschnitte im Typ „Sandwich“ durch mechanisches Ausdün-

nen und Ionenstrahlätzen mit 3 keV, 2 keV und 0,7 keV Argon-Ionen hergestellt. Die Schichtstruktur wurde in einem analytischen JEM 2010F FEG-AEN Transmissionselektronenmikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV untersucht. Die chemische Zusammensetzung wurde im energie-dispersiven Röntgenspektrometer (EDS, engl. *energy dispersive X-ray spectrometer*) LINK ISIS 300 mit einem Si:Li Detektor untersucht. EDS-Messungen an einkristallinen SrTiO₃ ergab eine Messgenauigkeit von 2 %. Für die Messung der Zusammensetzung wurden entlang der Schichtnormalen des Querschnitts mehrere Positionen ausgewählt. Dabei ist die laterale Auflösung aufgrund der geringen Dicke des Querschnitts sehr hoch, so dass von einer untersuchten kreisförmigen Fläche mit einem Durchmesser von 5 nm ausgegangen werden kann. Die Messpunkte wurden jeweils im Hellfeld-Bild eingezeichnet. Zusätzlich wurden im TEM noch SAED-Beugungsbilder (engl. *single area electron diffraction*) aufgenommen um die Struktur der Schichten zu untersuchen. Die TEM Messungen wurden am Jožef-Stefan-Institut in Ljubljana, Slowenien durchgeführt.

Dielektrische Messungen

Für elektrische und dielektrische Messungen wurden die BST-Schichten mit einer oberen Elektrode versehen werden, die in dieser Arbeit immer aus Pt bestand. Dabei kamen in dieser Arbeit nur eine für diese Zwecke optimierte Parallelplatten-Kondensator Struktur zur Verwendung, welche in Abb. 5.5 beschrieben ist. Für die Kondensator-Struktur müssen bereits die BST-Schichten mit einer Schattenmaske abgeschieden werden. Diese besteht aus einer rechteckigen Aussparung, so dass die oberen Platinkontaktstreifen auf beiden Seiten der BST-Schicht eine Verbindung zur unteren Elektrode aufweisen.

Die oberen Pt-Elektroden und Kontaktierungsstreifen wurden dann simultan mit einer Schattenmaske mit kreisförmigen und streifenförmigen Aussparungen abgeschieden, die Schichtdicke betrug ca. 150 nm. Der Durchmesser der Elektroden betrug 100 μm und 200 μm . Nach GEVORGIAN [24] kann für Kondensatorflächen größer als 10 μm^2 für die Berechnung der Kapazität der Beitrag des elektrischen Streufelds an den Randschichten der Elektroden vernachlässigt werden. Für die verwendeten Elektrodenflächen von 7,85 $\cdot 10^3$ μm^2 bzw. 3,14 $\cdot 10^4$ μm^2 kann bei bekannter Schichtdicke des d des Dielektrikums somit die aus den Impedanzmessungen bestimmte Kapazität des Kondensators direkt für die Berechnung der relativen Permittivität herangezogen werden.

Die Elektroden wurden mit zwei vergoldeten Wolfram-Spitzen kontaktiert, welche sich in einer *Probestation* (Signatone, Gilroy, USA) befinden. Die Impedanzmessungen wurden mit einem Agilent 4294A *Precision Impedance Analyzer* (Keysight Technologies, Santa Clara, USA) durchgeführt. Vor der Messung wurde die Kontaktierung so optimiert, dass der Realteil \Re bei hohen Frequenzen einen minimalen seriellen Widerstand R_s aufweist. In der Messung werden Realteil \Re und Imaginärteil \Im der Impedanz in Abhängigkeit der Frequenz ($Z(f)$ -Messung) oder der DC-Spannung ($Z(V)$ -Messung) erhalten. Bei der Impedanzmessung wurde ein AC-Signal mit einer Amplitude von 0,1 V verwendet. Für die frequenzabhängigen $Z(f)$ -Messungen wurde mit logarithmischen Schrittweiten ein Messbereich von 40 Hz bis 5 MHz gemessen, für die spannungsabhän-

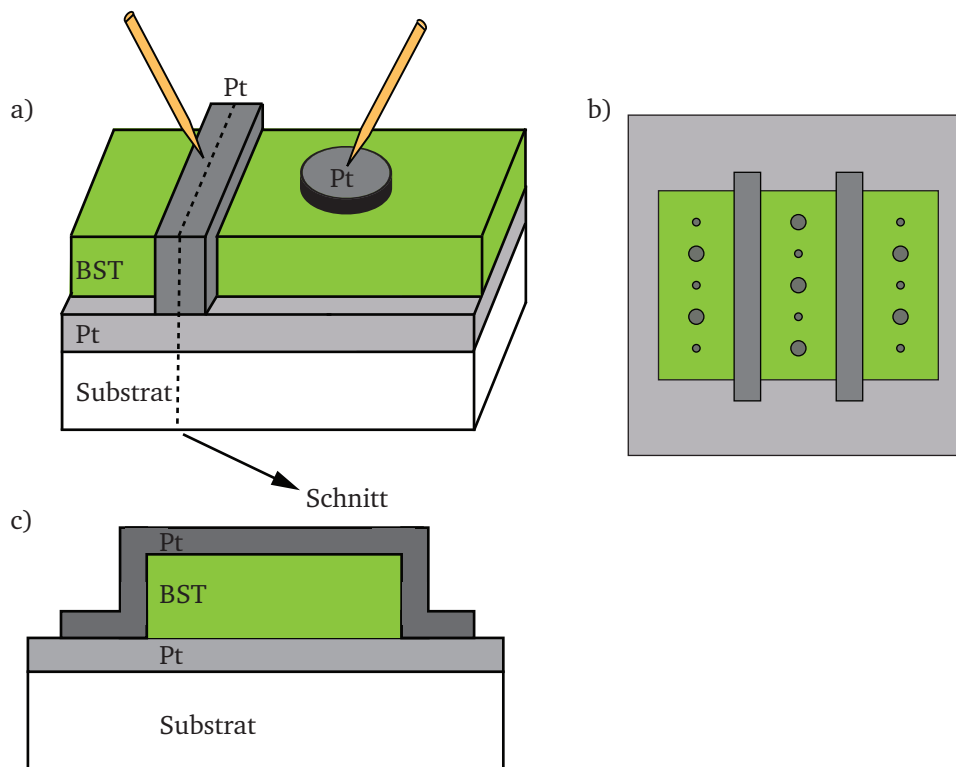


Abbildung 5.5: Übersicht über die verwendete Kondensator-Struktur in Parallelplattengeometrie in verschiedenen Ansichten. Als Elektrodenmaterial wurde in dieser Arbeit ausschließlich Pt verwendet. Der Durchmesser der oberen kreisrunden Pt-Elektroden beträgt $100\ \mu\text{m}$ und $200\ \mu\text{m}$. Die Aufsicht b) zeigt, dass zwischen den kreisrunden Pt-Elektroden zusätzliche Pt-Streifen aufgebracht sind, die mit der unteren Pt-Elektrode durch einen Überlapp kurzgeschlossen sind (siehe dazu auch den Querschnitt entlang eines Kontaktierungsstreifens in c)). Die untere Elektrode wird über den Pt-Streifen direkt neben der kreisrunden Elektrode kontaktiert, wodurch die Distanz der Messspitzen für alle Messpunkte gleich ist. Früher verwendete Kondensator-Geometrien hatten die Problematik, dass die lateralen Distanzen der Messspitzen für verschiedene Kontakte unterschiedlich war, was mit der neuen verwendeten Struktur ausgeschlossen wird. So kann der Einfluss von unterschiedlichen seriellen Widerständen oder Störfeldern für verschiedene Messpunkte minimiert werden.

gigen $Z(V)$ -Messungen wurden Spannungen mit positivem und negativem Vorzeichen und einer Schrittweite von 0.1 V angelegt. Die Auswertung der Messungen erfolgte mit den in Abschnitt 4.8 beschriebenen Grundlagen und mittels im Programm Igor Pro (Wavemetrics, Lake Oswego, USA) implementierten Auswerteroutinen.

Elektrische Messungen

Strom-Spannungskennlinien wurden mit einem *Piccoampèremeter* 6487 (Keithley Instruments, Cleveland, USA) durchgeführt, welches aus einer Spannungsquelle und einem Strommessgerät besteht. Das angelegte Spannungsprofil entspricht einer Stufenfunktion, wobei die *delay time* (Zeit zwischen dem Anlegen der Spannung und der Strommessung) und die Messdauer variiert werden können. Sofern nicht anders vermerkt, wird in dieser Arbeit eine *delay time* von 1 s und eine Messzeit von 100 ms verwendet.

Ausheizen

Im Anschluss an die dielektrischen und elektrischen Messungen wurden ausgewählte Proben wieder auf einen Probenträger montiert und in einer Depositionskammer des DAISY-Mat ausgeheizt. Die Proben wurden dabei in 0,5 Pa reiner O_2 -Atmosphäre (5 sccm) mit einer Rate von 10 K/min auf 500 °C geheizt. Diese Temperatur wurde für eine Stunde gehalten und die Proben mit der gleichen Abkühlrate von 10 K/min bis auf 25 °C abgekühlt. Im Anschluss wurden erneut dielektrische und elektrische Messungen durchgeführt, wie in den vorherigen Abschnitten beschrieben.

Teil II

Ergebnisse, Auswertung und Diskussion

Der zweite Teil dieser Arbeit **Ergebnisse, Auswertung und Diskussion** zeigt die verschiedenen Messungen, welche für $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ -Dünnschichten auf Platin-Substraten durchgeführt wurden. In den einzelnen Kapiteln werden diese Messungen thematisch getrennt analysiert und diskutiert. Der Aufbau richtet sich dabei nach dem Aufbau eines $\text{Pt}/(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3/\text{Pt}$ -Kondensators.

Kapitel **6 Platin-Elektroden für BST-Kondensatoren** behandelt die Herstellung und Charakterisierung von geeigneten epitaktischen Substraten für die weiteren Untersuchungen.

Das Kapitel **7 Struktur von BST-Schichten** zeigt die Ergebnisse der strukturellen Charakterisierung der $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ -Schichten. Dabei werden verschiedene Schichten mit unterschiedlichen Ba/Sr-Verhältnissen untersucht. Als Methode kam hier vor allem die Röntgen-Diffraktometrie zum Einsatz.

Die Ergebnisse der chemischen Eigenschaften der hergestellten Schichten sind in Kapitel **8 Zusammensetzung von dünnen Schichten im System SrTiO_3 – BaTiO_3** zusammengefasst. Die Stöchiometrie der $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ -Schichten wurde mit der Photoelektronen-Spektroskopie analysiert. Zusätzlich wurde die Volumenzusammensetzung mit TEM-EDX Messungen untersucht. Im Kapitel **8** werden vor allem die Auswirkungen der verschiedenen Depositionsparameter der Magnetron-Kathodenzerstäubung sowie der verschiedenen Pt-Substratorientierungen auf die Zusammensetzung der Schicht untersucht und diskutiert. Außerdem wird die Frage nach Art und Anzahl der Phasen von nicht-stöchiometrischen Schichten betrachtet und diskutiert.

Die $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ -Schichten werden durch die Abscheidung der oberen Platin-Elektrode zum $\text{Pt}/(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3/\text{Pt}$ -Kondensator. Entsprechend behandelt Kapitel **9 Elektrische und dielektrische Eigenschaften** der $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ -Kondensatoren. Zur Untersuchung wurden Strom- / Spannungsmessungen und die Impedanzspektroskopie verwendet. Der Fokus des Kapitels liegt auf den

verschiedenen Einflussfaktoren auf die elektrischen und dielektrischen Eigenschaften und schlägt somit thematisch den Bogen zu den vorhergegangenen Kapiteln.

In Kapitel [10 Zusammenfassung](#) sind die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst. Zudem wird eine Wertung der Ergebnisse in Bezug auf die Anwendungsmöglichkeiten durchgeführt. Ein kurzer Ausblick zeigt mögliche Weiterentwicklungen und Untersuchungen auf.

Im Anhang [A](#) dieser Arbeit finden sich weiterführende Ergebnisse der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie zur **Elektronischen Struktur von nichtstöchiometrischen BST-Schichten**.

6 Platin-Elektroden für BST-Kondensatoren

In diesem Kapitel wird das leitfähige Dünnschicht-Kontaktmaterial Platin für (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichtkondensatoren vorgestellt und untersucht. Dabei konzentrieren sich die Untersuchungen auf die untere Elektrode des Kondensators, die gleichzeitig als Nukleationssubstrat für die BST-Dünnschicht fungiert. Untersuchungen der oberen Elektrode sind nicht Gegenstand dieser Arbeit.

Das Kapitel ist dabei wie folgt gegliedert: Zunächst wird der Kenntnisstand zu Beginn dieser Arbeit erläutert. Es folgen Untersuchungen über mögliche Optimierungen der Platin-Schichten und eine ausführliche Analyse der hergestellten Schichten. Neue Substratmaterialien werden vorgestellt und analysiert. Erste Charakterisierungen mit (Ba,Sr)TiO₃-Schichten werden abschließend gezeigt, um die Qualität der hergestellten Pt-Schichten einordnen zu können.

6.1 Stand der Technik

Aufgrund der guten Oxidationsbeständigkeit bei hohen Temperaturen und in Anwesenheit von Sauerstoff im Prozessgas stellt Platin ein vielversprechendes Kontaktmaterial für die untere Elektrode eines (Ba,Sr)TiO₃-Parallelplattenkondensators dar. Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich daher mit der systematischen Untersuchung der unteren Platin-Elektrode und zeigt Vorschläge zur Optimierung von Mikrowellenbauteilen mit Platin-Elektroden. Ausgangspunkt für diese Untersuchungen war dabei ein kommerzielles Substrat, ein platinierter Silizium-Wafer der Fa. Inostek, Ansan, Korea mit einer Schichtstruktur Si/SiO₂/TiO₂/Pt. Die Schichtdicke d der Platinschicht beträgt dabei 150 nm, das Material weist dabei eine (111)-Orientierung auf. An diesen Substraten wurden erste Experimente durchgeführt.

Zur Untersuchung der Rauigkeit wurde ein Stück vom Wafer abgetrennt und mit der in Kap. 5.1 beschriebenen Prozedur gereinigt. Anschließend wurden AFM-Aufnahmen im NC-Modus angefertigt. Die Probe wurde danach unter (Ba,Sr)TiO₃-Abscheidebedingungen (650 °C, 1 % O₂), jedoch ohne Schichtdeposition für eine Stunde ausgeheizt. Nach diesem Temperaturschritt wurden erneut AFM-Messungen durchgeführt. Die zugehörigen Bilder und 3D-Darstellungen sind in Abb. 6.1 gezeigt. Die Platin-Schicht *as is* zeigt dabei eine Rauigkeit von $R_{\text{rms}} = 1,3$ nm und eine gleichmäßige Korngrößenverteilung mit einer mittleren Korngröße von 57 ± 7 nm. Das 3D-Bild zeigt drei Erhöhungen, wobei die größte eine Höhe von ca. 40 nm aufweist. Nach der Temperaturbehandlung zeigt das AFM-Bild eine deutlich ungleichmäßigere Korngrößenverteilung, die Rauigkeit beträgt $R_{\text{rms}} = 5,3$ nm. Die mittlere Korngröße weist Werte von 201 ± 37 nm auf. Im 3D-Bild sind deutlich sichtbar zahlreiche Erhöhungen zu erkennen, welche eine maximale Höhe von ca. 125 nm erreichen.

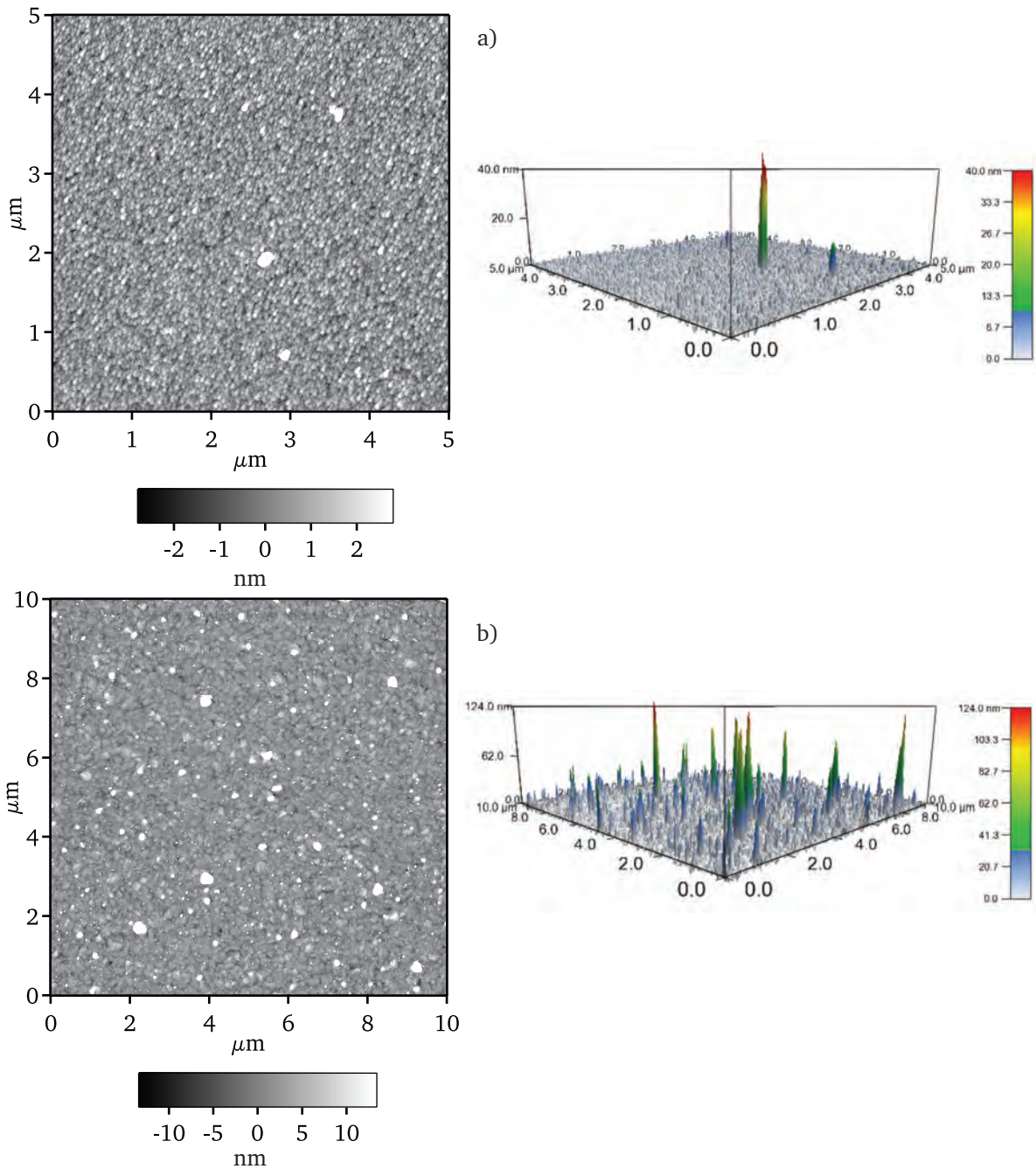


Abbildung 6.1: Gezeigt sind zwei Pt-Substrate. Links sind die AFM-Bilder dargestellt, rechts das zugehörige 3D-Bild zur Verdeutlichung der Höhenunterschiede. Bild a) zeigt das unbehandelte Substrat, Bild b) zeigt das Substrat nach einer Temperaturbehandlung von 650 °C unter (Ba,Sr)TiO₃-Abscheidebedingungen. In beiden Fällen sind Erhebungen zu erkennen, die im Falle von a) ca. 40 nm und im Fall b) bis zu 120 nm betragen.

Durch die Temperaturbehandlung hat eine Kornvergrößerung stattgefunden, was deutlich an den mittleren Korngrößenwerten zu erkennen ist. Der Anstieg der Rauigkeit passt ebenfalls in dieses Bild. Auffallend ist der Anstieg an Zahl und Höhe der Erhebungen der ausgeheizten Probe. In der Literatur wurde dieses Phänomen mehrfach beobachtet [109, 110, 160]. In der englischsprachigen Literatur werden diese Erhebungen als "*hillocks*" bezeichnet, welche aus der Schichtoberfläche herausreichen und dabei Höhen erreichen, die das mehrfache der Schichtdicke betragen können [109]. Die Ausbildung dieser *hillocks* entsteht dabei typischerweise bei einer Temperaturbehandlung dünner Metallschichten. Das Auftreten von *hillocks* wurde, außer bei Platin, auch in anderen dünnen Metallschichten wie Nickel, Aluminium, Blei und Gold beobachtet [161–164]. Entstehende Druckspannungen innerhalb dünner Metallschichten bei Temperaturbehandlungen werden weithin als Ursache der Bildung von *hillocks* akzeptiert [115, 161], wohingegen entstehende Zugspannungen die Bildung von Löchern nach sich ziehen [164]. Im Fall von Platin-Schichten auf einem Silizium-Wafer sind die Druckspannungen auf die großen Unterschiede des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zurückzuführen. Bei den Ausheizbedingungen beträgt dieser für Silizium $4,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [126] und für Platin ca. $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [124]. Die Entstehung von Spannungen in dünnen Schichten wurde von Nix detailliert beschrieben [165].

Die Bildung von *hillocks* stellt für die Verwendung von platinieren Si-Wafern für Dünnschichtkondensatoren ein großes Problem dar. Da die Höhe einzelner Erhebungen im Bereich der Schichtdicke des aktiven Kondensator-Materials (Ba,Sr)TiO₃ liegen kann (typische Schichtdicken im Bereich von 150–500 nm), kommt es zur Bildung von Kurzschlüssen mit der oberen Platin-Elektrode. Selbst bei geringer Bedeckung der Platin-Erhebungen durch eine (Ba,Sr)TiO₃-Schicht wird es zur Erhöhung des elektrischen Feldes an der Platin-Erhebung kommen, wodurch sich die Durchbruchsspannung der Probe verringern wird. Dadurch erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, dass das Bauteil aufgrund eines Kurzschlusses versagt. Die beobachtete *hillock*-Dichte ist zudem größer als der Durchmesser der oberen Platin-Elektrode, so dass ein Versagen eines Kondensators als wahrscheinlich anzusehen ist. Zudem können durch *hillocks* mechanische Spannungen in der (Ba,Sr)TiO₃-Schicht induziert werden, die wiederum zu Delaminationen oder Rissen in der Schicht führen können. Spannungen entstehen außerdem durch die verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten von Platin und (Ba,Sr)TiO₃, was zu Mikrorissen führen kann. In der Arbeit von Li [15] konnte gezeigt werden, dass das Auftreten dieser Mikrorisse sowohl stark von der Schichtdicke der (Ba,Sr)TiO₃-Schicht, als auch von der Abkühlgeschwindigkeit nach der Schichtdeposition abhängig ist. Auf diesen Erfahrungen aufbauend wurden in dieser Arbeit maximale (Ba,Sr)TiO₃-Schichtdicken von 400 nm sowie eine Abkühlgeschwindigkeit von 10 K/min verwendet.

6.2 Neue Substratmaterialien für Platin-Schichten

Aus den Voruntersuchungen mit platinieren Silizium-Wafern wird ersichtlich, dass dieses Substratmaterial keine ideale Ausgangsposition für systematische Untersuchungen der (Ba,Sr)TiO₃-Schichten darstellt. Zum einen ist die Qualität der unteren Elektrode nicht hinreichend reproduzierbar und zum anderen die Ausfallquote der hergestellten Kondensatoren zu hoch. Für

diese Arbeit wurden daher alternative Substratmaterialien gesucht. In der Literatur wurden für Magnesiumoxid- und Aluminiumoxid-Einkristalle vielversprechende Ergebnisse berichtet. Dabei wurde das epitaktische Wachstum von Platin auf MgO(100), MgO(110) [166] und Al₂O₃(0001) [167] beschrieben. Einkristalle beider Materialien können günstig in hoher Stückzahl bei gleichbleibender hoher Oberflächenqualität kommerziell bezogen werden. Zudem bieten die genannten Substrat-Orientierungen die Möglichkeit, die drei wichtigsten Platin-Orientierungen für systematische Untersuchungen von (Ba,Sr)TiO₃-Schichten herstellen zu können. Im folgenden Teil wird die Charakterisierung der Schichten beschrieben. Die Schichtherstellung und Substratvorbehandlung ist in Kapitel 5.1 beschrieben.

Die Auswahl der Depositionsparameter erfolgte zunächst analog zu den Forschungsergebnissen zahlreicher Publikationen mit dem Thema epitaktische Platin-Schichten. Es ist allgemeine Auffassung, dass das Wachstum epitaktischer Metallschichten erst bei erhöhten Substrattemperaturen von 500–550 °C [166, 168] möglich ist. Für das epitaktische Wachstum von Platin auf Al₂O₃(0001) wurde eine Substrattemperatur von 600 °C verwendet [167]. Die Schichtdeposition der (Ba,Sr)TiO₃-Schichten wird in dieser Arbeit bei 650 °C durchgeführt, so dass die Temperatur für erste Platin-Schichten analog zunächst auf 650 °C festgelegt wurde. Typische Prozessgasdrücke liegen für epitaktische Platin-Schichten im Bereich von 0,5 Pa bis 6 Pa [166, 169, 170]. Für die Depositionsraten werden sehr große unterschiedliche Werte von 0,1 nm/min [171] bis hin zu 50 nm/min [169] berichtet. Als Startbedingungen wurden daher für die Abscheidung von Platin eine Leistung von 5 W bei einem Prozessgasdruck von 0,5 Pa gewählt. Für mehrere Depositionsabstände d_{st} wurden die Depositionsraten per Profilometrie an den erzeugten Schichten bestimmt. Bei einem Depositionsabstand d_{st} von 7,5 cm ergaben sich für Pt auf MgO(110) und Al₂O₃(0001) Depositionsraten von 3,80 nm/min bzw. 3,65 nm/min. Für das Wachstum von Platin auf MgO(100) mussten abweichende Depositionsparameter gewählt werden, was im folgenden Abschnitt erläutert wird.

Nach der Schichtabscheidung wurden an allen Schichten XPS-Übersichtsspektren und -Detailpektren aufgenommen. Ein exemplarisches Übersichtsspektrum einer Pt-Schicht auf MgO(100), abgeschieden bei 100 % Ar im Prozessgas, ist in Abb. 6.2 dargestellt. Es sind die Rumpfniveaumissionen von Platin sichtbar, die Bindungsenergie E_{Bin} der Pt 4f_{7/2}-Emission liegt bei 71,2 eV. Diese Bindungsenergie wird in der Literatur für metallisches Platin angegeben [136]. Für die Pt-Schicht auf MgO(110) und Pt auf Al₂O₃(0001) werden außer den Platin-Emissionen ebenfalls keine weiteren Emissionen beobachtet.

Zur Bestimmung der kristallographischen Orientierung der hergestellten Schichten werden die Pt-Schichten mit einer symmetrischen *out-of-plane* $\theta - 2\theta$ -Messung untersucht. Für MgO(110) wird neben dem Substratreflex MgO(220) nur ein Pt(220)-Reflex beobachtet. Auf dem Saphirsubstrat ist neben dem Al₂O₃(0006)-Reflex nur der Pt(111)-Reflex zu erkennen. Die θ -2 θ Messungen sind in Abb. 6.5 b) und c) links dargestellt. Für beide Substrate deuten die Diffraktogramme dabei auf einen hohen Orientierungsgrad der Platin-Schicht.

Im Fall von MgO(100) ist allerdings für die zunächst gewählten Abscheidebedingungen neben einem schwachen Pt(200)-Reflex ein sehr intensiver Pt(111)-Reflex zu beobachten (siehe Abb. 6.3,

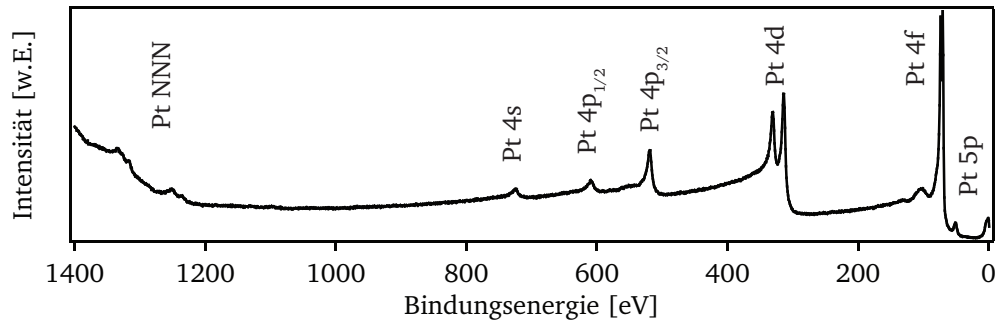


Abbildung 6.2: XPS Übersichtsspektrum einer Platin-Schicht auf MgO(100) direkt nach der Schichtdeposition. Außer den Pt-Rumpfniveaumissionen sind keine weiteren Emissionen zu erkennen.

rotes Diffraktogramm). Hier wächst die Schicht entgegen der Substratorientierung hauptsächlich in (111)-Richtung. Dieses Phänomen wurde bei der Herstellung epitaktischer Platin-Schichten mehrfach beobachtet [170, 172, 173]. Bei der Verwendung von 100 % Ar als Prozessgas und einem Druck von 0,5 Pa weist die Pt(111)-Oberfläche offenbar eine geringere Oberflächenenergie auf und wird demnach bevorzugt gebildet. Um diese Oberflächenenergie zu beeinflussen und damit die Orientierung der Schicht zu ändern, wurde erstmals von HECQ [174] die Zugabe von Sauerstoff zum Prozessgas vorgeschlagen. Zudem scheint auch der Prozessgasdruck einen Einfluss auf die Ausbildung der Orientierung zu haben.

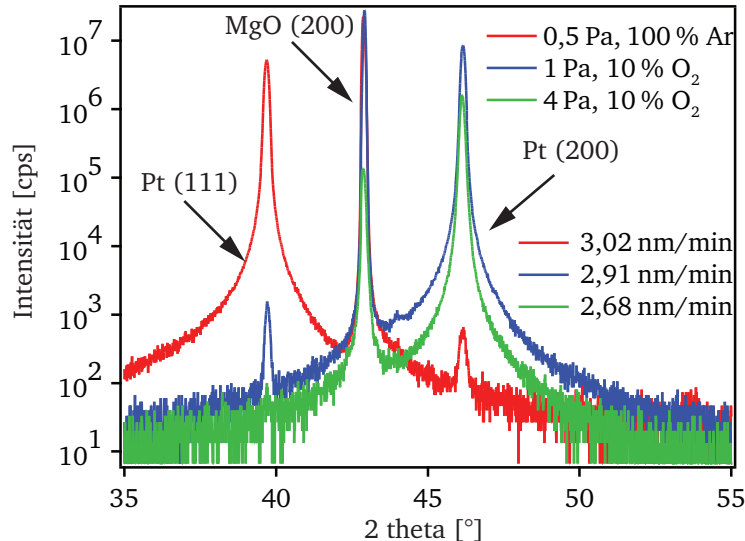


Abbildung 6.3: Diffraktogramme für Pt-Wachstum auf MgO(100) für verschiedene Depositionsbedingungen. Die Temperatur betrug in jedem Fall 650 °C, der Abstand 7,5 cm und die Leistung 5 W. Variiert wurden der Prozessgasdruck sowie das Ar/O₂-Verhältnis. Aus der Messung der Schichtdicke wurde die Depositionsrate berechnet, welche ebenfalls angegeben ist.

In einem ersten Experiment wurden daher 10 % O₂ zum Prozessgas hinzugegeben sowie der Druck auf 1 Pa erhöht. Die $\theta - 2\theta$ -Messung (siehe Abb. 6.3, blaues Diffraktogramm) zeigt eine deutliche Veränderung der Reflexe. Der (111)-Reflex verliert im Vergleich zur 100 %-Ar Schicht deutlich an Intensität, während der (200)-Reflex intensiver wird. Allerdings ist bei diesen Depositionsbedin-

gungen immer noch ein Anteil an (111)-orientierten Kristallen vorhanden, was für die weiteren Experimente unerwünscht ist. Da neben dem Ar/O₂-Verhältnis auch der Druck einen Einfluss haben kann, wird für eine weitere Schicht der Druck auf 4 Pa erhöht. Im grünen Diffraktogramm in Abb. 6.3 ist danach neben dem Substratreflex MgO(200) nur noch der Pt(200)-Reflex zu erkennen. Durch die Erhöhung des Prozessdrucks sinkt die Depositionsrate.

Alle hergestellten Platin-Schichten weisen demnach mindestens einen hohen Texturierungsgrad auf. Um ein epitaktisches Wachstum bestätigen zu können, sind weitere röntgenographische Untersuchungen notwendig. Nach den $\theta - 2\theta$ -Messungen werden an drei Platin-Schichten auf MgO(100), MgO(110) und Al₂O₃(0001) exemplarisch *Rocking-Curve*-Messungen durchgeführt. Die Messungen sind in Abb. 6.4 zu sehen. Die Halbwertsbreite für die Platin-Schichten auf MgO(100), MgO(110) und Al₂O₃(0001) betragen dabei 0,14°, 0,29° und 0,15°.

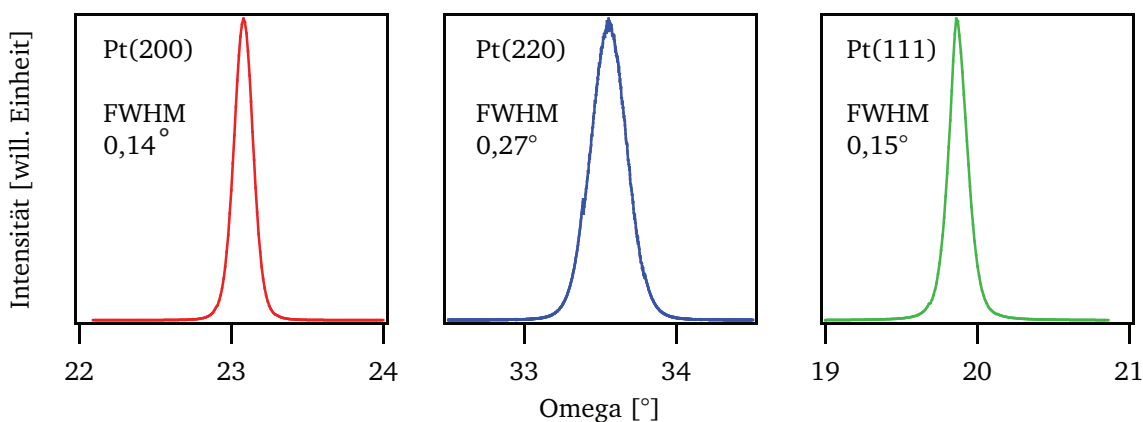


Abbildung 6.4: Rocking Curves für Pt(100), (110) und (111), die angefitzte Halbwertsbreite ist angegeben.

Diese Werte deuten an, dass die hergestellten Schichten einen hohen Orientierungsgrad aufweisen. Für epitaktische, per PLD (engl. *pulsed laser deposition*, Laserstrahlverdampfen) abgeschiedene Pt(100)-Schichten werden im Vergleich dazu 0,29° als Halbwertsbreite beobachtet [175]. Für kathodenzerstäubte epitaktische Schichten werden 0,16–0,23° berichtet [170]. ZHOU *et al.* beobachten für epitaktische Platin-Schichten auf Al₂O₃(0001), welche per MBE (engl. *molecular beam epitaxy*, Molekularstrahlepitaxie) hergestellt wurden, eine Rocking-Kurve aus zwei Komponenten mit den Halbwertsbreiten von 0,03° und 0,24° (wobei angemerkt werden muss, dass die untersuchte Schicht eine Schichtdicke von nur 14 nm aufweist) [176]. Diese Vergleichswerte zeigen, dass die Ergebnisse der Rocking-Kurven-Messungen in einer vergleichbaren Größenordnung liegen. Bei den hergestellten Schichten liegt also mindestens eine sehr starke Texturierung vor.

Die symmetrische $\theta - 2\theta$ -Messung und der ω -Scan liefern nur Erkenntnisse über die Orientierung der Kristalle in der Schichtebene (engl. *in-plane*). Für Informationen über die Orientierung der Kristalle außerhalb der Schichtebene (engl. *out-of-plane*) bedarf es einer Messung einer Netzebene, die nicht parallel zur Schichtoberfläche steht. Bei der XRD-Messung wird dies über eine Drehung um den Winkel χ ermöglicht, welcher berechnet werden kann. Anschließend wird die Probe um den Winkel ϕ gedreht, daher wird diese Messung auch als ϕ -Scan bezeichnet. Bei einer statistischen azimuthalen Orientierung würde sich bei der Drehung um ϕ die Intensität der gebeug-

ten Röntgenstrahlen nicht ändern. Sind jedoch nur exakt definierte *out-of-plane*-Orientierungen möglich, wie beim epitaktischen Wachstum, so werden scharfe regelmäßige Reflexe gemessen. Die ϕ -Scans für die hergestellten Platin-Schichten sind in Abb. 6.5 dargestellt. Für die Schicht auf MgO(100) (Abb. 6.5 a)) wurde χ auf $54,74^\circ$ verkippt, was der Pt(111)-Netzebene entspricht. Es werden vier scharfe Reflexe mit einem Abstand von 90° beobachtet, was ein epitaktisches Wachstum von Pt(100) \parallel MgO(100) bestätigt. Diese vierfache Symmetrie wurde für das gleiche Schichtsystem ebenfalls von LAIRSON *et al.* und NARAYAN *et al.* für epitaktische Pt-Schichten auf MgO(100) beobachtet [166,175].

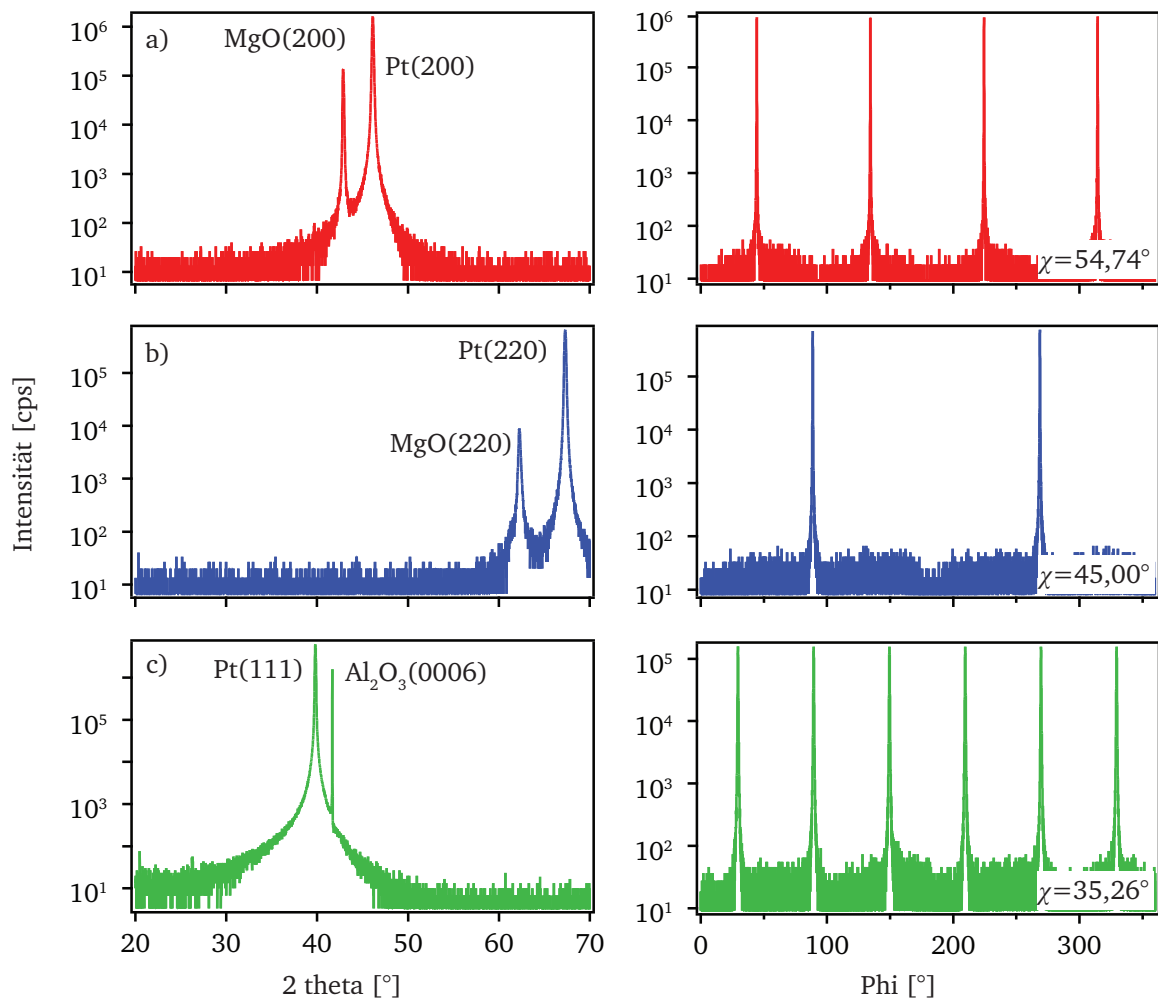


Abbildung 6.5: Links sind die $\theta - 2\theta$ -Diffraktogramme für Pt-Wachstum auf a) MgO(100), b) MgO(110) und c) $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ dargestellt. Rechts daneben sind die zugehörigen ϕ -Scans abgebildet, die entsprechenden χ -Winkel sind eingetragen und entsprechen den a) (111), b) (020) und c) (022) Netzebenen von Platin.

Der ϕ -Scan für die Pt-Schicht auf MgO(110) (Abb. 6.5 b)) wurde um den χ -Winkel von 45° durchgeführt, was der Pt(020)-Netzebene entspricht. Zwei Reflexe im Abstand von 180° sind zu sehen und deuten auch hier auf eine epitaktische Beziehung zwischen Schicht und Substrat von Pt(110) \parallel MgO(110). Im Fall von Pt, abgeschieden auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, wird der ϕ -Scan um die Pt(022)-Netzebene durchgeführt ($\chi = 35,26^\circ$). Eine charakteristische sechszählige Symmetrie ist zu erkennen mit scharfen Reflexen im Abstand von 60° zueinander. Diese Beobachtung steht im

Einklang mit Ergebnissen von epitaktischen Pt(111)-Schichten [166,176]. Eine epitaktische Beziehung der Platin-Schicht zum Saphir-Substrat ist demnach anzunehmen (Pt(111) || Al₂O₃(0001)), wobei eine *in-plane*-Rotation der Kristallite in diesem Fall nicht ausgeschlossen werden kann.

Für das kubische Kristallsystem werden nach Gleichung 4.6 die Gitterkonstanten a_{\perp} (senkrecht zur Probenoberfläche) berechnet. Der Winkel θ_B wird dabei aus den symmetrischen $\theta - 2\theta$ -Messungen entnommen. Für Pt(100) und Pt(110) beträgt die Gitterkonstante $a = 0,3934$ nm, für Pt(111) wird $0,3921$ nm berechnet. Damit beträgt die Abweichung zum Literaturwert von $0,39231$ nm (*Powder diffraction file* 00-004-0802) $0,28\%$ für Pt(100) und Pt(110) beziehungsweise $0,05\%$ für Pt(111). Die geringen Abweichungen zum Literaturwert sind auf die Gitterfehl-anpassung der Schicht zum Substrat zurückzuführen, was zu Eigenspannungen im Kristallgitter der Platin-Schicht führt. Eigenspannungen in der Schicht können aber auch durch den Sputterprozess verursacht werden [177]. Dabei treffen hochenergetische Teilchen auf die Schicht und verursachen Gitterdefekte, welche zu Druckspannungen in der abgeschiedenen Schicht führen. Dieses Phänomen wurde für die Sputterdeposition von Materialien mit hohem Schmelzpunkt wie Cr, Ta, Mo und Pt beobachtet [178]. Interessant ist auch, dass die Zugabe von Sauerstoff bei der Abscheidung von Platin auf MgO(100) keine stärkere Verspannung verursacht. Das deutet darauf hin, dass keine nennenswerte Menge von Sauerstoff in der Platin-Schicht eingebaut wird. In den XPS-Messungen ist eine schwache O 1s Emission für die Pt(100) Schicht sichtbar, so dass der Einfluss dieser geringen Verunreinigung abschließend nicht geklärt ist. Ein Einbau von Sauerstoff in das Platin-Kristallgitter kann somit nicht vollständig ausgeschlossen werden. Allerdings kann die O 1s Emission auch durch eine Sauerstoff-Adsorbatschicht verursacht werden. Daher erscheint auch eine quantitative Bestimmung der Sauerstoffemission in diesem Fall nicht sinnvoll. Volumensensitive Methoden könnten nachweisen ob Sauerstoff in das Platin eingebaut wird. Die Ergebnisse von reaktiver Sputterdeposition von Pt mit O₂ im Prozessgas [179] deuten darauf hin, dass bei den hier verwendeten Substrattemperaturen von 650°C ein Einbau von Sauerstoff in die Platin-Schicht unwahrscheinlich ist. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Bildung von PtO₂ durch reaktive Kathodenzerstäubung von Pt mit O₂ nur bei Temperaturen $\leq 400^{\circ}\text{C}$ möglich ist [179].

Tabelle 6.1: Übersicht über die strukturellen Eigenschaften der drei verschiedenen Platin-Schichten. Die Gitterkonstante a wurde nach Gl. 4.6 mit den Beugungswinkeln aus den $\theta - 2\theta$ -Messungen berechnet. Weiterhin sind die Halbwertsbreiten der ω -Rocking Kurven sowie die R_{rms} Rauigkeit (bestimmt aus der AFM-Messung mit einer Messfläche von $(10 \cdot 10) \mu\text{m}^2$) angegeben.

Pt-Orientierung	a [nm]	FWHM [°]	R_{rms} [nm]
Pt(100)	0,3934	0,14	2,42
Pt(110)	0,3934	0,27	7,39
Pt(111)	0,3921	0,15	2,74

An drei exemplarischen Platin-Schichten wurden Leitfähigkeits- und Hall-Messungen durchgeführt. Der Messaufbau von FRISCHBIER ist in [180] detailliert beschrieben. Die Messungen wurden bei 20°C durchgeführt. Die Dicken der Schichten, welche zur Berechnung der Leitfähigkeit benö-

tigt werden, wurden vorher am Profilometer bestimmt. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird die Schichtdickenmessung genauer erläutert (siehe Kapitel 7.1), der Fehler der Messung liegt im Bereich von $\pm 10\%$ der Schichtdicke. Entsprechend liegt die Unsicherheit der Leitfähigkeitsmessung in dieser Größenordnung. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tab. 6.2 zusammengefasst.

Tabelle 6.2: Übersicht über die ausgeführten Leitfähigkeits- und Hall-Messungen. Angegeben sind dabei die Leitfähigkeit σ , die Ladungsträgerbeweglichkeit μ sowie die Ladungsträgerkonzentration n . Dabei betrug die Schichtdicke der untersuchten Platin-Schichten 201 nm (Pt(100)), 228 nm (Pt(110)) sowie 219 nm (Pt(111)). Die Messungen wurden bei einer Umgebungstemperatur von 20 °C durchgeführt.

Pt-Orientierung	σ [S/cm]	μ [cm ² /V·s]	n [1/cm ³]
Pt(100)	$9,3 \cdot 10^4$	1,9	$3,0 \cdot 10^{23}$
Pt(110)	$8,1 \cdot 10^4$	1,6	$3,1 \cdot 10^{23}$
Pt(111)	$8,5 \cdot 10^4$	2,0	$2,7 \cdot 10^{23}$

Für epitaktisches Pt(100) wird in der Literatur eine Leitfähigkeit von $8,3333 \cdot 10^4$ S/cm [110] angegeben. In dieser Arbeit wird hingegen eine höhere Leitfähigkeit für Pt(100) von $9,3 \cdot 10^4$ S/cm gemessen. Im Vergleich dazu weisen die Pt(100)- und Pt(111)-Schicht geringere Leitfähigkeiten von $8,1 \cdot 10^4$ S/cm bzw. $8,5 \cdot 10^4$ S/cm auf. Allerdings handelt es sich hier um Einzelmessungen, so dass statistische Schwankungen nicht ausgeschlossen werden können. Alle gemessenen Werte liegen im Bereich des berichteten Literaturwerts für die Raumtemperatur-Leitfähigkeit (20 °C) von $9,4114 \cdot 10^4$ S/cm [181] (gemessen an einem Pt-Draht). Auffällig ist dennoch, dass die Pt(100)-Schicht, welche mit Sauerstoff im Prozessgas abgeschieden wurde, nicht die geringste Leitfähigkeit aller drei Schichten aufweist. Eine deutliche Verringerung der Leitfähigkeit durch den Einbau von Sauerstoff in das Kristallgitter kann demnach nicht nachgewiesen werden. In der Literatur wird bei DC-gesputterten Schichten (bei 400 °C) und 10 % Sauerstoff im Prozessgas nur eine geringe Abnahme der Leitfähigkeit beobachtet, bei höheren O₂/Ar-Verhältnissen im Prozessgas nimmt die Leitfähigkeit jedoch stark ab [182].

Zusammenfassend kann gezeigt werden, dass die Leitfähigkeiten der hergestellten Platin Schichten in der Größenordnung des Literaturwerts liegen und sich demnach für die Herstellung von Dünnschichtkondensatoren eignen. Zwischen den verschiedenen Orientierungen der Dünnschichten können keine deutlichen Unterschiede der Leitfähigkeit festgestellt werden.

An den drei Platin-Orientierungen wurden weiterhin AFM-Aufnahmen im *non-contact*-Modus durchgeführt. Dabei wurden mehrere Messstellen ausgewählt mit einem Größenbereich von jeweils $(10 \cdot 10) \mu\text{m}^2$. Repräsentative Aufnahmen sind in Abb. 6.6 und Abb. 6.7 dargestellt. Die Pt(100)-Schicht zeigt dabei quadratische Strukturen mit geringen Höhenunterschieden im Bereich von ± 5 nm und statistisch auftretenden Vertiefungen, welche ebenfalls quadratisch sind. Dagegen sind für die Pt(110)-Schicht eher längliche gleichmäßige Strukturen sichtbar. Ähnliche AFM-Ergebnisse (quadratische Strukturen für Pt(100), längliche Strukturen für Pt(110)) werden auch bei NAKAMURA an epitaktischen Pt-Schichten beobachtet [183]. Die Pt(111)-Schicht zeigt unregelmäßige Strukturen, welche durch kleinere Erhebungen unterbrochen sind. Die Rauigkeiten R_{rms} betragen für Pt(100) 2,42 nm, für Pt(110) 7,39 nm sowie für Pt(111) 2,74 nm.

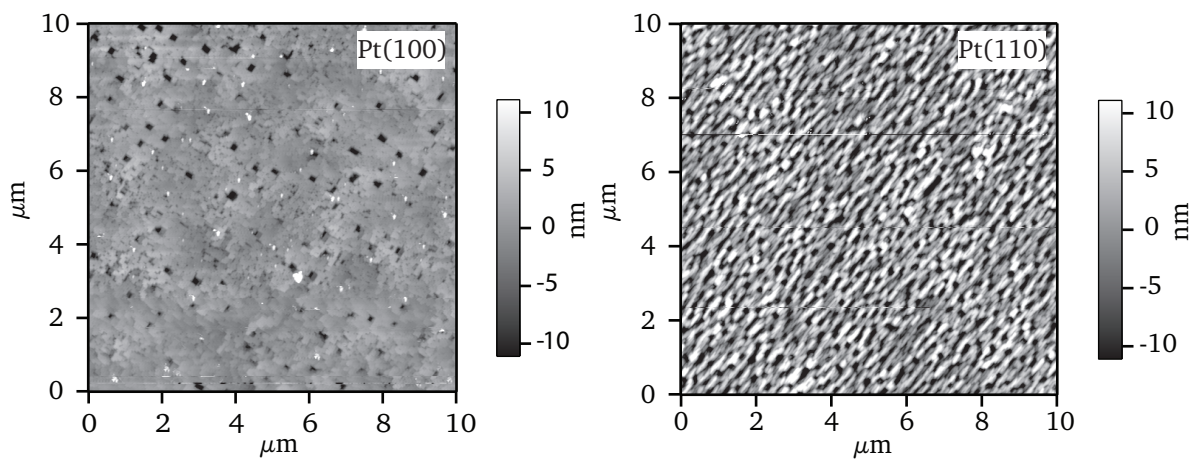


Abbildung 6.6: AFM-Aufnahmen im *non-contact*-Modus der Pt(100)- und Pt(110)-Schichten auf MgO(100) bzw. MgO(110). Die Rauigkeit der Pt(100)-Schicht beträgt 2,42 nm, die Pt(110)-Schicht weist eine Rauigkeit von 7,39 nm auf. Für die Pt(100)-Schicht sind quadratische regelmäßige Strukturen mit geringen Höhenunterschieden von ± 5 nm zu erkennen. Die Pt(110)-Schicht zeigt dagegen längliche Strukturen, die alle entlang einer Achse ausgerichtet sind.

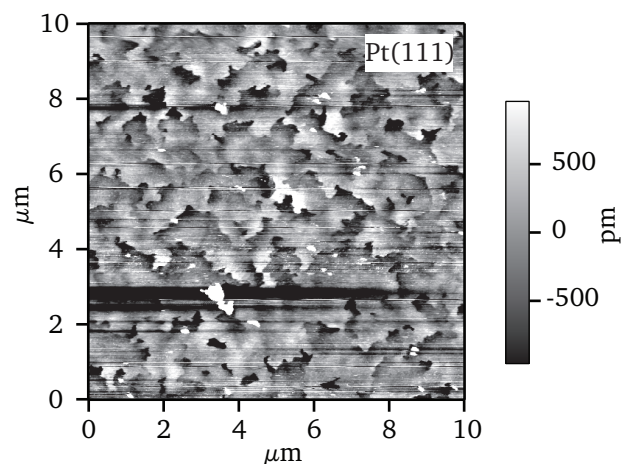


Abbildung 6.7: AFM-Aufnahme im *non-contact*-Modus der Pt(111)-Schicht auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$. Die Schicht zeigt eine Rauigkeit von 2,74 nm. Es sind unregelmäßige terrassenartige Lagen zu erkennen. An manchen Stellen zeigen sich Erhebungen. Die horizontalen schwarzen Streifen stellen einen Messartefakt dar, hier verliert die AFM-Spitze kurzzeitig den Kontakt zur Probe aufgrund einer deutlichen Erhebung auf der Probe.

Die Pt-Schichten aller drei Orientierungen wurden in einem weiteren Experiment unter den Parametern einer (Ba,Sr)TiO₃-Abscheidung ausgeheizt (650 °C). Danach wurden erneut AFM-Messungen durchgeführt. Dabei ist das Wachstum von *hillocks* zwar zu beobachten, die maximale Höhe überstieg jedoch in keinem Fall die Höhe von 20 nm für Platin-Schichtdicken von 150 nm. Darüber hinaus ist die Dichte der auftretenden *hillocks* geringer im Vergleich zu den platinieren Si-Wafern. Diese Beobachtung lässt sich auf die unterschiedlichen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der verwendeten Materialien zurückführen. Die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α von MgO und Al₂O₃ weichen mit $14,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [125] bzw. $7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [123], weniger stark von $\alpha(\text{Pt})$ von $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [124] ab, als Silizium mit $4,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [126] was zu geringeren thermischen Spannungen führt. Die Abweichungen der linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind jedoch immer noch deutlich, so dass das Auftreten von *hillocks* nicht vollständig vermieden werden kann. Dennoch liegen die Werte beider neuen Substratmaterialien näher am Wert für Platin und auch näher am linearen thermischen Ausdehnungskoeffizient von BST mit etwa $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [122, 123], so dass hier für einen Dünnschichtkondensator eine geringere Ausfallquote vermutet werden kann.

Für den Einsatz von Platin als untere Elektrode in Dünnschichtkondensatoren ist eine möglichst hohe Leitfähigkeit erwünscht, um die metallischen Verluste bei hohen Frequenzen ($f \geq 1 \text{ GHz}$) zu minimieren [119]. Für dünne Schichten kann die Schichtdicke erhöht werden, um diese Verluste zu beschränken. Um den Einfluss der Schichtdicke des Platins auf die Ausbildung möglicher *hillocks* zu untersuchen, wurde daher eine Reihe unterschiedlicher Platin-Schichtdicken zwischen 50 nm und 450 nm angefertigt (für Pt(111)). Jede Schicht wurde nach der Abscheidung bei 650 °C ausgeheizt, um die Bedingungen während der (Ba,Sr)TiO₃-Deposition zu simulieren. Anschließend wurden AFM-Aufnahmen angefertigt und für jede Schicht mindestens drei Messstellen der Größe von $(10 \cdot 10) \mu\text{m}^2$ untersucht. Die maximale beobachtete Höhe der *hillocks* ist in Abb 6.8 in Abhängigkeit der Platin-Schichtdicke aufgetragen.

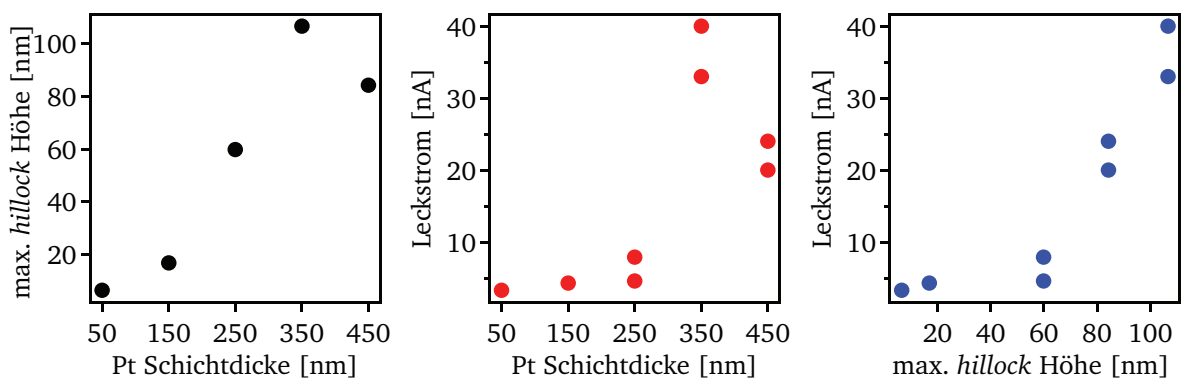


Abbildung 6.8: Links ist die maximale *hillock*-Höhe von Pt(111)-Schichten auf Al₂O₃(0001)-Substraten dargestellt, die Werte wurden durch AFM-Messungen von mindestens drei $(10 \cdot 10) \mu\text{m}^2$ großen Pt-Oberflächen bestimmt. Die Leckströme gelten für eine negative Polarität der unteren Elektrode und ein E -Feld von 450 kV/cm. Rechts ist zu sehen, dass der Leckstrom stark von der maximalen Höhe der *hillocks* abhängt.

Es ist zu sehen, dass die Höhe der *hillocks* mit der Schichtdicke deutlich ansteigt. Die Spannungen in der Platin-Schichten nehmen mit zunehmender Schichtdicke zu, so dass auch höhere *hillocks*

ausgebildet werden. Bei einer Schichtdicke von 350 nm beträgt die Höhe dieser Erhebungen schon über 100 nm.

Um die Problematik für einen Dünnschichtkondensator sichtbar zu machen, wurden aus den verschiedenen Platin-Schichtdicken jeweils Kondensatoren hergestellt (es wurde dazu $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ als Dielektrikum verwendet) wie in Kapitel 5.2 beschrieben. Der Durchmesser der oberen Platin-Elektrode betrug jeweils $200\ \mu\text{m}$. Dadurch ist die Messfläche der AFM-Messungen zwar deutlich kleiner als die effektive Fläche des Kondensators, jedoch ist davon auszugehen, dass eine homogene Verteilung der *hillocks* vorliegt, so dass immer mindestens ein *hillock* in einem Kondensator vorkommt. Anschließend wurden die Leckströme bei negativer Polarität der unteren Elektrode bei einem E -Feld von $450\ \text{kV/cm}$ gemessen und ebenfalls in Abhängigkeit der Pt-Schichtdicke der unteren Elektrode aufgetragen (siehe Abb. 6.8). Es ist dabei ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Höhe der *hillocks* und dem Leckstrom zu erkennen. Bei einer weiteren Erhöhung der Pt-Schichtdicke können Delaminationen ein Problem darstellen. Für eine Schichtdicke von 150 nm ergeben sich jedoch vergleichbar geringe Leckströme, so dass diese Schichtdicke als Standard für die weiteren Untersuchungen in dieser Arbeit verwendet wird.

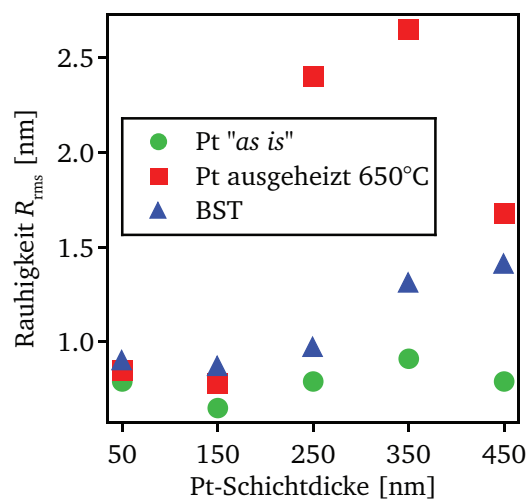


Abbildung 6.9: Übersicht über die, per AFM-Aufnahmen bestimmten, Rauigkeiten R_{rms} der Platin-Schichten auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ direkt nach der Abscheidung (Platin „as is“), der Platin-Schichten nach einem Ausheizschritt, welcher die BST-Depositionsbedingungen nachahmt ($650\ ^\circ\text{C}$) sowie von den folgenden BST-Schichten ($\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$) auf den Platin-Schichten „as is“.

Zusammenfassend sind die zugehörigen Ergebnisse der Rauigkeiten R_{rms} in Abb. 6.9 dargestellt. Die Rauigkeiten der Platin-Schichten direkt nach der Abscheidung (*as is*) unterscheiden sich nur gering mit der Pt-Schichtdicke. Nach dem Ausheizschritt bei $650\ ^\circ\text{C}$ ist allerdings ab einer Platin-Schichtdicke von 250 nm eine deutlich Erhöhung der Rauigkeit zu erkennen, welche dann auch für eine Pt-Schichtdicke von 350 nm und 450 nm beobachtet wird. Analog dazu steigt die Rauigkeit der BST-Schichten an. Auffallend ist allerdings auch der Unterschied der Rauigkeiten für die hier gezeigte 150 nm-Schicht ($< 1,0\ \text{nm}$) im Vergleich zu der Schicht aus Abb. 6.7 ($2,74\ \text{nm}$ *as is*). Die Streuung der Messwerte ist demnach hoch, so dass eine eindeutige Quantifizierung nicht möglich ist. Die geringsten Änderungen und Auswirkungen auf die $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ -Schicht werden

für 150 nm Platin-Schichtdicke bei einer ausreichenden Schichtleitfähigkeit beobachtet, weshalb diese Schichtdicke in dieser Arbeit standardmäßig verwendet wurde.

6.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die Verwendung von platinieren Silizium-Wafern für den Einsatz in Dünnschichtkondensatoren aufgrund der Bildung von *hillocks* problematisch ist. Diese *hillocks* weisen dabei Höhen bis zur Schichtdicke der Platin-Schicht auf und stellen so eine Schwachstelle des Bauteils dar. Es können sich Feldüberhöhungen bilden, welche zum Durchbruch des Kondensators führen können. Außerdem können mechanische Spannungen in der dielektrischen (Ba,Sr)TiO₃-Schicht induziert werden. Daher wurde für diese Arbeit nach alternativen Substratmaterialien gesucht.

Aufgrund der ähnlichen Gitterkonstanten im Vergleich zu Platin wurden dabei Magnesiumoxid-Einkristalle mit den Orientierungen (100) und (110) sowie Aluminiumoxid-Einkristalle mit (0001)-Orientierung ausgewählt. Als Oxide stellen die oxidierenden Bedingungen während der (Ba,Sr)TiO₃-Abscheidung kein Problem für die Einkristalle dar, darüber hinaus sind alle drei Substrate kommerziell günstig verfügbar. Auf allen drei Substrattypen wurde Platin abgeschieden, wobei die Depositionsparameter aus Literaturbeobachtungen für die Herstellung epitaktischer Platin-Schichten ausgewählt wurden. Anschließend wurden symmetrische $\theta - 2\theta$ -Messungen zur Strukturanalyse durchgeführt, und für die MgO(110)- und Al₂O₃(0001)-Substrate konnte bereits ein hoher Orientierungsgrad nachgewiesen werden. Für das MgO(100)-Substrat wurde bei diesen Depositionsbedingungen aber ein vornehmliches (111)-Wachstum der Platin-Schicht beobachtet. Durch die Zugabe von Sauerstoff zum Prozessgas konnte die bevorzugte Orientierung der Platin-Schicht auf ein (100)-Wachstum geändert werden.

Der Einfluss des Sauerstoffs auf das Platin-Wachstum ist dabei noch nicht vollständig geklärt. Jedoch scheint sich die Oberflächenenergie der Platin (100)-Orientierung in Anwesenheit von Sauerstoff zu verringern. CUI hat dazu vorgeschlagen, dass dies auf die Bildung mobiler Platin-oxide während des Schichtwachstums zurückzuführen ist [170]. NARAJAN hingegen verwies auf die Bedeutung einer frischen MgO Oberfläche vor der Deposition, es konnte gezeigt werden, dass eine frisch im Vakuum gespaltene MgO-Oberfläche eine niedrigere Substrattemperatur für epitaktisches Platin-Wachstum benötigte [175]. Die Arbeit von TAKAI an epitaktischen per PLD hergestellten Platin-Schichten deutet an, dass eine erhöhte Mobilität der Platin-Atome durch die Anwesenheit von Sauerstoff zumindest wahrscheinlich ist [184]. Alle Arbeiten konnten zeigen, dass neben dem Anteil an Sauerstoff im Prozessgas auch die Substrattemperatur und der Prozessgasdruck einen Einfluss auf die Ausbildung der Platin-Orientierung haben können. Diese Beobachtungen konnten in dieser Arbeit bestätigt werden. Das Wachstum von Pt(111) auf Al₂O₃(0001) ist schon bei Raumtemperatur möglich. Für das Wachstum von Pt(100) auf MgO(100) sind 650 °C erforderlich, wobei hier nicht systematisch die niedrigst mögliche Substrattemperatur gesucht wurde. Da die (Ba,Sr)TiO₃-Abscheidung immer bei 650 °C stattfand, wurde diese Temperatur auch

für das Wachstum aller Platin-Schichten gewählt, um mögliche Spannungen im nachfolgenden Depositionsschritt zu minimieren.

Durch weitere röntgenographische Untersuchungen wie ω -Scans (*rocking curves*) und ϕ -Scans konnte für alle drei Substratmaterialien ein epitaktisches Wachstum nachgewiesen werden. Die AFM-Untersuchungen zeigen homogene Oberflächen mit geringer Rauigkeit. Die Dichte an *hillocks* ist dabei im Vergleich zu platinieren Si-Wafern deutlich reduziert. Dennoch kann das Auftreten von *hillocks* nicht gänzlich verhindert werden. Wird die Schichtdicke des Platins erhöht, steigt auch die Höhe der beobachteten *hillocks*. Diese Höhe korreliert mit den Leckströmen in (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichtkondensatoren. Daher wird in dieser Arbeit nur eine maximale Platin-Schichtdicke von 150 nm verwendet.

Für systematische Untersuchungen der (Ba,Sr)TiO₃-Schichten stehen somit alle drei wichtige niedrig indizierten (*low-index*) Platin-Orientierungen zur Verfügung. Dabei werden die Substrate im Folgenden nur noch als Pt(100), Pt(110) und Pt(111) bezeichnet.

7 Struktur von BST Schichten

In diesem Kapitel wird auf den Einfluss der Depositionsparameter wie Substrattemperatur, Substrat-Target-Abstand und Prozessgaszusammensetzung auf die strukturellen Eigenschaften von BST-Schichten eingegangen. Dafür werden die in Kapitel 6 vorgestellten optimierten Platin-Substrate verwendet, um die Auswirkung auf das Kristallwachstum der BST-Schichten zu untersuchen. Dazu wird der Einfluss verschiedener Target-Zusammensetzungen im System STO-BTO untersucht.

7.1 Schichtdickenmessung

Aus der Bestimmung der Schichtdicke lässt sich zum einen die Depositionsrate für die Magnetron-Kathodenzerstäubung berechnen. Diese Größe ist ein wichtiger Anhaltspunkt zur Vergleichbarkeit der Abtragrate für verschiedene Targetzusammensetzungen. Zum anderen wird für die Berechnung der Permittivität eine möglichst genaue Schichtdicke benötigt, um den Fehler zu minimieren. Dabei sind die Methoden zur Schichtdickenmessung als Standard-Charakterisierung auf zerstörungsfreie Methoden beschränkt. In einem ersten Vorversuch wurden $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Schichten bei verschiedenen Substrattemperaturen T_{sub} simultan auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ und $\text{Pt}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ abgeschieden und die Schichtdicke mit Hilfe von Ellipsometrie, Transmissions-Messungen und Weißlicht-Interferometrie bestimmt. Für die Ellipsometrie wird dabei ein reflektierendes Substratmaterial benötigt, daher werden für diese Messungen die platinieren Saphir-Einkristalle verwendet. Für Weißlicht-Interferometrie und Transmissions-Messungen werden unbeschichtete Saphir-Substrate verwendet. Durch die simultane Abscheidung der $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Schichten sollte sich dabei keine Variation der Schichtdicke ergeben, wobei bei der Abscheidung sorgfältig darauf geachtet wurde, dass sich der Probenträger genau im Zentrum unterhalb des Targets befand. Schon geringe Abweichungen von dieser Achse können sich deutlich auf die Depositionsrate auswirken.

In Abb. 7.1 ist zu erkennen, dass die Ergebnisse von Ellipsometrie und Transmissions-Messungen nur geringfügig voneinander abweichen. Deutliche Abweichungen werden im Gegensatz dazu für die Weißlicht-Interferometrie beobachtet. Für diese Messung wird, anders als bei den erstgenannten Methoden, eine definierte Kante zur Messung benötigt. Während der Abscheidung werden die Substrate flächig an einer Kante unter einer Maske festgeklemmt, so dass an dieser Stelle eine sichtbare Kante entsteht. Jedoch ist die Kante oft stark verbreitert (teilweise im Bereich mehrerer hundert Mikrometer), so dass eine Messung fehlerbehaftet sein kann. Dies könnte als Erklärung für die starken Schwankungen bei der Weißlicht-Interferometrie dienen. Die in dieser Arbeit hergestellten Schichten sollen im Großteil auch als Parallelplatten-Kondensatoren später elektrisch und dielektrisch charakterisiert werden, so dass ein leitfähiges Substrat benötigt

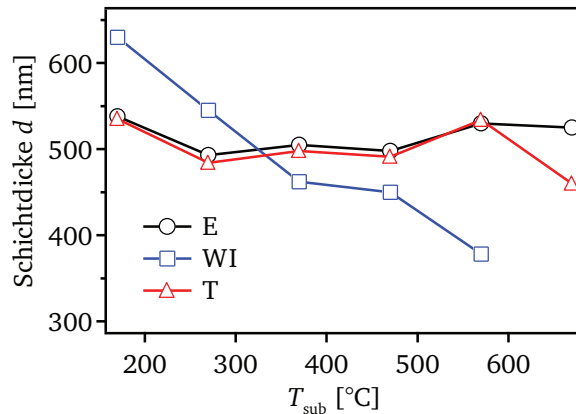


Abbildung 7.1: Schichtdickenmessung mit Ellipsometrie (E), Weißlicht-Interferometrie (WI) und Transmissions-Messungen (T) von $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Schichten auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ (WI und T) und $\text{Pt}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ (E) für verschiedene Substrattemperaturen.

wird. Durch die Verwendung von Platin als leitfähiges und optisch absorbierendes Substrat ist eine standardmäßige Charakterisierung jeder hergestellten Schicht durch Transmissionsmessungen nicht mehr möglich. Jede Schicht wird daher neben der Ellipsometrie nochmals mit Hilfe der Profilometrie untersucht. Auch hier ist die Qualität der Schichtkante wichtig, jedoch können größere laterale Bereiche vermessen werden, so dass auch eine stark verbreiterte Kante messbar ist. Zudem können mit geringem Zeitaufwand mehrere Kantenpositionen gemessen werden, so dass sich aussagekräftige Mittelwerte ergeben. Um die Genauigkeit beider Standard-Methoden zur Schichtdickenmessung einordnen zu können, werden an präparierten TEM-Querschnitten die Schichtdicken abgelesen.

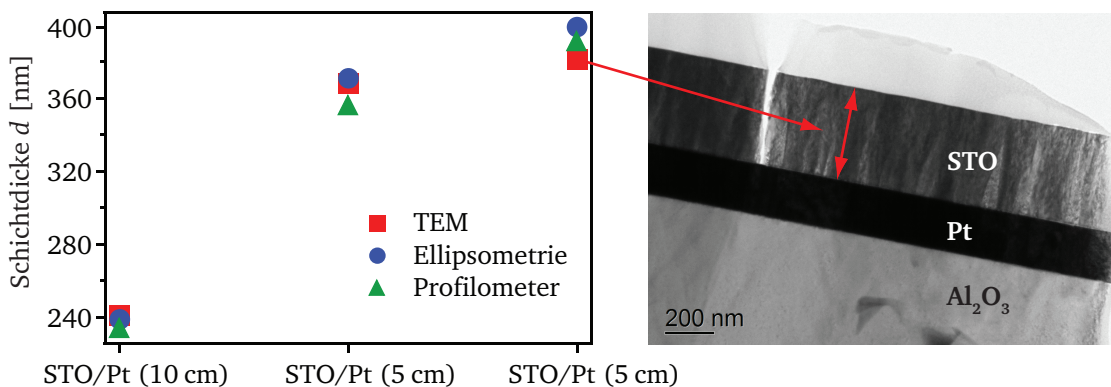


Abbildung 7.2: Vergleich der Schichtdickenmessungen durch ein TEM-Bild, Ellipsometrie und Profilometrie für drei SrTiO_3 -Schichten (der jeweils verwendete Substrat-Target-Abstand d_{st} während der Deposition ist zusätzlich angegeben). Rechts ist ein zugehöriges TEM-Bild beispielhaft gezeigt.

An drei verschiedenen STO -Schichten wurde die Schichtdicke mit Hilfe der Ellipsometrie und Profilometrie bestimmt. Anschließend wurden aus den Schichten TEM-Lamellen präpariert. Die Hellfeld-Aufnahmen erlauben dann das direkte Ablesen der Schichtdicke (siehe Abb. 7.2 rechts). Zur genauen Bestimmung der Schichtdicke wurde die Software LINCe verwendet [157]. Die Ergebnisse aller drei Messmethoden sind in Abb. 7.2 zusammengefasst. Die Schichtdicken weichen

für die verschiedenen Messmethoden nur in geringem Maße voneinander ab. Die Streuung der Ergebnisse liegt im Bereich von ca. ± 10 nm. Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass die Schichtdicke mit einer Genauigkeit von maximal 10 % der gesamten Schichtdicke angegeben werden kann. Alle in dieser Arbeit hergestellten Schichten werden durchgängig mit Hilfe der Ellipsometrie und der Profilometrie charakterisiert.

7.2 Abhängigkeit von der Substrattemperatur

Die Strukturuntersuchungen wurden größtenteils mit symmetrischen $\theta - 2\theta$ -Röntgenbeugungsmessungen durchgeführt. In einem ersten Experiment wurden $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ Schichten bei variierenden Substrattemperaturen T_{sub} von 170 °C bis 570 °C auf Saphir-Substraten mit der Orientierung $(1\bar{1}02)$ abgeschieden (die Orientierung des Substratmaterials ist dabei für dieses Experiment nicht entscheidend). Die übrigen Depositionsparameter wurden für die hergestellten Schichten nicht verändert, der Sputterdruck betrug 4 Pa und das Argon/ O_2 -Verhältnis betrug 99/1. Der Abstand zwischen Target und Substrat wurde auf 6,2 cm festgelegt. Die Übersicht der Diffraktogramme ist in Abb. 7.3 dargestellt. Die Intensität der $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ -Reflexe ist gering im Vergleich zu den Saphir-Substratreflexen, so dass eine logarithmische Darstellung der Intensität gewählt wurde. Bei einer Substrattemperatur von 570 °C sind deutlich die Reflexe der kubischen Perowskitstruktur zu erkennen. Mit abnehmender Temperatur sind weniger BST-Reflexe zu erkennen. Zudem lässt sich anhand des (111)-Reflexes eine Verbreiterung für 370 °C und 470 °C im Vergleich zur Schicht, welche bei 570 °C abgeschieden wurde, feststellen. Wird die Temperatur während der Deposition noch weiter reduziert (270 °C und 170 °C) sind außer den Substratreflexen keine weiteren Reflexe mehr zu erkennen. Das lässt vermuten, dass diese Schichten röntgen-amorph sind.

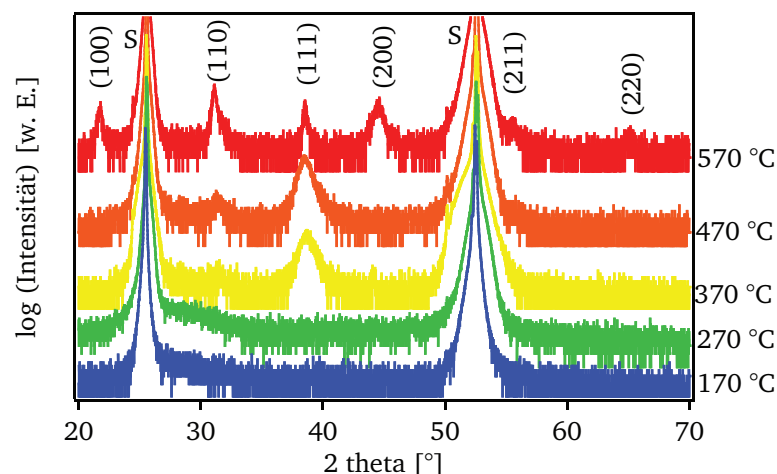


Abbildung 7.3: Übersicht über die Diffraktogramme von $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ auf Saphir-Substraten (r-cut, $(1\bar{1}02)$) in Abhängigkeit von der Substrattemperatur. Die Substratreflexe sind mit „S“ gekennzeichnet.

Die Reflexverbreiterung bei den Schichten, welche bei 470 °C und 370 °C abgeschieden wurden, lässt sich dadurch erklären, dass diese Schichten vermutlich nanokristallin oder teilkristallin /

teilmorph sind. Die durch den Sputterprozess und das geheizte Substrat zur Verfügung gestellte Energie ist offensichtlich zu niedrig um eine vollständige Kristallisation der BST-Schicht zu ermöglichen. Bei 570 °C deutet das Diffraktogramm darauf hin, dass die Energie ausreichend ist um eine vollständig kristallisierte Schicht herzustellen. In einem Experiment von HORIKAWA [185] wurde die Substrattemperatur für gesputterte BST-Schichten von 500 °C bis 700 °C variiert. Über die Halbwertsbreite des (110)-BST Reflexes und TEM-Aufnahmen ist dort ersichtlich, dass die Korngröße der BST-Kristallite mit steigender Substrattemperatur ebenfalls steigt. Ab einer Substrattemperatur von 650 °C werden keine signifikanten Unterschiede mehr beobachtet. HORIKAWA konnte außerdem zeigen, dass sich die Substrattemperatur bei der Schichtabscheidung deutlich auf die dielektrischen Eigenschaften der BST-Schicht auswirkt. Ähnliche Ergebnisse konnten von SCHAFRANEK [14] für BST-Schichten auf platinieren Si-Wafern beobachtet werden. Hier wurde ebenfalls für eine Substrattemperatur von 650 °C eine vollständige Kristallisation der BST-Schicht beobachtet. Darüber hinaus konnte dort eine (111)-Vorzugsorientierung beobachtet werden, was auf das (111)-orientierte Pt-Substrat zurückgeführt wurde. Für diese Arbeit wurde die Standard-Substrattemperatur auf 650 °C festgelegt und nicht weiter variiert.

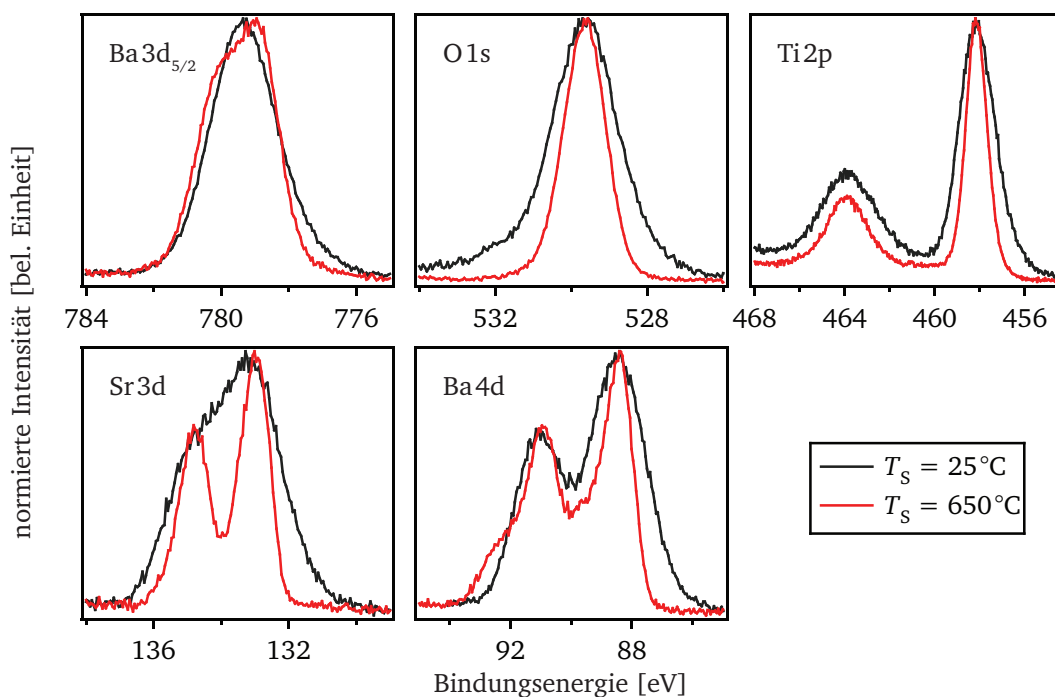


Abbildung 7.4: Dargestellt sind die XP-Spektren von zwei Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃-Schichten, welche bei Raumtemperatur und bei $T_{\text{sub}} = 650$ °C abgeschieden wurden.

Bei einer Abscheidung ohne zusätzliche Substratheizung sind die hergestellten Schichten nicht vollständig kristallisiert beziehungsweise amorph. Der Unterschied zu einer vollständig kristallisierten Schicht, welche bei 650 °C Substrattemperatur abgeschieden wurde, lässt sich auch bei der Charakterisierung mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie erkennen. Beispielhaft wurden dafür zwei Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃-Schichten bei Raumtemperatur und 650 °C abgeschieden, die übrigen Prozessparameter waren identisch. Anschließend wurden die XP-Detailspektren aufgenommen. Die normierten Rumpfniveaumissionen sind in Abb. 7.4 dargestellt. Allgemein ist für die amorphe

Schicht (schwarz) eine deutliche Verbreiterung der Emissionen zu erkennen. Besonders deutlich ist dies an der Sr 3d-Emission zu sehen. Bei einer Substrattemperatur von 650 °C ist eine deutliche Aufspaltung in die $3d_{3/2}$ - und $3d_{5/2}$ -Emission zu erkennen. Bei der amorphen Schicht dagegen ist durch die Verbreiterung der Emission kein klares Dublett mehr zu beobachten. Die Verbreiterung der Rumpfniveaumissionen deutet auf eine ungeordnete Koordination der einzelnen Atome hin. Bei einer kristallinen Schicht hingegen besteht eine hohe Ordnung, was sich in einer scharfen Emission bemerkbar macht. Die XP-Spektren bestätigen somit die Beobachtungen aus den Strukturuntersuchen. Für die Ba $3d_{5/2}$ -Emission scheinen sich die amorphe und kristalline Schicht nur gering zu unterscheiden, wobei für die amorphe Schicht nur eine stark verbreiterte Emission beobachtet wird und die kristalline Schicht aus zwei Emissionen besteht (diese beiden Emission werden dabei Oberfläche und Volumen zugeordnet, siehe auch A.1.2). Diese Beobachtung steht im Einklang mit den XPS-Untersuchungen an amorphen BST-Schichten [14]. Dort wird berichtet, dass die so genannte Ba-Oberflächenkomponente nur in kristallinen Schichten beobachtet wird. Eine detailliertere Diskussion der Barium-Emissionen von BST-Schichten ist im Anhang in Kapitel A.1.2 gezeigt.

7.3 Abhängigkeit von der Substratorientierung

In Kapitel 6 wurde die Herstellung von epitaktischen Platin-Substraten auf verschiedenen Substratmaterialien beschrieben. Die wichtigen niedrig indizierten Oberflächen von Platin, (100), (110) und (111), stehen damit als Substratmaterial für die (Ba,Sr)TiO₃-Abscheidung zur Verfügung. In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Substratorientierung auf die Struktur der (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten untersucht und diskutiert. Für diese Untersuchung wurden jeweils die drei verschiedenen Platin-Substrate simultan beschichtet. Dieser Prozess wurde für alle verwendeten Target-Zusammensetzungen durchgeführt, welche in Tab. 5.2 aufgelistet sind. Die Depositionsparameter wurden für alle Abscheidungen konstant gehalten. Die Substrattemperatur T_{sub} betrug 650 °C, der Substrat-Target Abstand $d_{\text{st}} = 10$ cm, der Sauerstoff-Anteil $x_{\text{O}_2} = 1$ % bei einem Gesamtdruck von 4 Pa und einer Sputter-Leistung von 50 W. Die Depositionsdauer betrug für alle Schichten 360 min. Für jede hergestellte Schicht wurden direkt nach der Abscheidung XPS-Messungen durchgeführt, welche in Kapitel 8 gezeigt und diskutiert werden. Weiterhin wurde die Schichtdicke bestimmt. Anschließend wurden an allen Schichten symmetrische $\theta - 2\theta$ -Röntgenbeugungsmessungen durchgeführt. Diese sind hier im Anschluss gezeigt. Aus den Schichten wurden danach Dünnschichtkondensatoren hergestellt, wie in Abb. 5.5 schematisch gezeigt ist. Die dielektrischen Messungen und Ergebnisse werden in Kapitel 9 gezeigt und diskutiert.

In Abb. 7.5 sind alle ermittelten Depositionsraten für die hergestellten Schichten in Abhängigkeit von Target-Zusammensetzung und Pt-Substratorientierung dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Depositionsraten für den Großteil der Schichten im Bereich zwischen ca. 0,9 nm/min bis 1,2 nm/min liegen. Auffällig sind die niedrigen Raten für die (10/90)-Schichten (im Folgenden wird diese Kurzbezeichnung für Ba_{0,1}Sr_{0,9}TiO₃ und entsprechend für die anderen Target-Zusammensetzungen verwendet), sowie die hohen Raten bei BTO für zwei Substratorientierungen, welche deutlich von den übrigen Depositionsraten abweichen. Eine mögliche Erklärung für

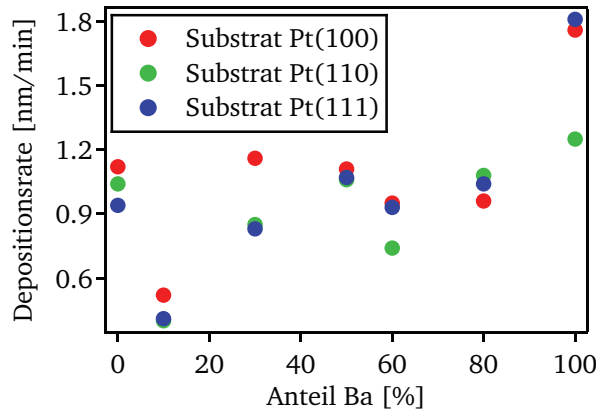


Abbildung 7.5: Übersicht über die Depositionsraten der Schichten im System SrTiO_3 – BaTiO_3 auf verschiedenen Pt-Substratorientierungen in Abhängigkeit von der Target-Zusammensetzung. Alle hier gezeigten Schichten wurden mit den gleichen Depositionsparametern hergestellt ($650\text{ }^\circ\text{C}$, $d_{\text{st}} = 10\text{ cm}$, 50 W , 4 Pa ($\text{Ar}/\text{O}_2 = 99/1$) und 360 min Depositionsdauer).

diese Abweichungen kann z.B. die Beschaffenheit des Targets darstellen, wenn sich z.B. schon ein deutlicher Sputtergraben (d.h. ein inhomogener Abtrag der Target-Oberfläche) gebildet hat. Sobald der innere Durchmesser des Sputtergrabens im Bereich des Substrat-Target Abstands liegt kann ein inhomogener Targetabtrag einen Einfluss auf die Depositionsrate haben [186]. Die verwendeten Targets weisen in dieser Arbeit typischerweise einen Sputtergraben mit einem Durchmesser von ca. 3 cm auf. Der Substrat-Target Abstand liegt immer zwischen 5 und 10 cm , so dass stark abgetragene Targets auch zu abweichenden Depositionsraten führen können. Im Falle der BTO-Schichten sind die Abweichungen für die verschiedenen Substratorientierungen eventuell durch eine nicht ideal zentrale Positionierung des Probenträgers unterhalb des Targets zu erklären, was deutliche Unterschiede in der Depositionsrate zur Folge haben kann. Darüber hinaus scheint ein reines BTO-Target verglichen mit BST-Targets unterschiedliche Abtrageigenschaften zu besitzen. Die Übersicht der Depositionsraten zeigt allerdings deutlich, dass diese nicht systematisch von der Substratorientierung abhängen.

Die folgenden Diffraktogramme sind jeweils nach Platin-Substratorientierung geordnet. Die verschiedenen BST-Zusammensetzungen auf Pt(100) sind in Abb. 7.6 gezeigt. Die Substratreflexe sind mit einem „S“ gekennzeichnet. Alle Diffraktogramme zeigen einen deutlich ausgeprägten (100)-Reflex bei ca. 22° und einen (200)-Reflex bei ca. 45° , wobei die genauen Reflexpositionen mit steigendem Sr-Gehalt in der Zusammensetzung zu höheren Winkeln verschoben sind. Der (200)-Reflex ist für die STO- und (10/90)-Schichten eventuell durch den intensiven Pt(200)-Reflex überlagert. Für einzelne Schichten (STO, (30/70), (60/40) und (80/20)) ist daneben ein schwächerer (111)-Reflex zu erkennen. Daneben zeigen die (50/50)-, (60/40)- und (80/20)-Schichten einen zusätzlichen (110)-Reflex mit geringer Intensität. Für die erwähnten Schichten sind dementsprechend die (220)- bzw. (300)-Reflexe schwach zu erkennen.

Allgemein zeigen die BST-Schichten auf Pt(100) eher breite Reflexe und mehrere Kristallorientierungen, was auf ein polykristallines Wachstum mit möglicher (100)-Vorzugsorientierung der

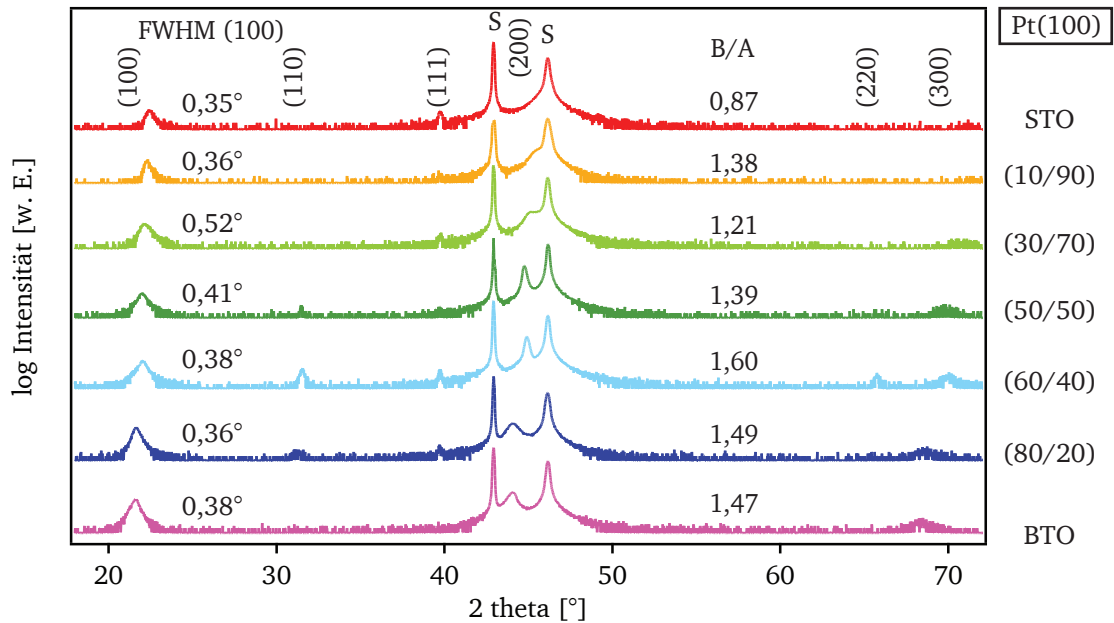


Abbildung 7.6: Gezeigt sind die Diffraktogramme der symmetrischen $\theta - 2\theta$ -Messungen der BST-Schichten auf Pt(100) Substraten. Rechts neben der Grafik ist die jeweilige Zusammensetzung der Schichten angegeben. Die Substratreflexe MgO(200) und Pt(200) sind mit einem „S“ gekennzeichnet. Mit „B/A“ ist zusätzlich die Zusammensetzung der Schicht (Ti/(Ba+Sr)) angegeben.

BST-Schichten deutet. Nur die BaTiO₃-Schicht zeigt lediglich einen (100)- und (200)-Reflex, so dass in diesem Fall von einer stark texturierten Schicht ausgegangen werden kann. In der Literatur wird ebenfalls berichtet, dass für die Kombination BaTiO₃ auf Pt(100) epitaktisches Wachstum möglich ist [187]. Die Halbwertsbreiten (FWHM) des (100)-Reflexes sind in Abb. 7.6 ebenfalls eingetragen und weisen Werte von 0,35° bis 0,52° auf. Ein Zusammenhang zwischen Halbwertsbreite und Ba/Sr-Verhältnis der Schicht ist nicht zu erkennen. Zu den Halbwertsbreiten muss zudem angemerkt werden, dass der Fehler bei der Bestimmung hoch ist aufgrund der vergleichsweise geringen Intensität des (100)-Reflexes. Die Bestimmung am intensiveren (200)-Reflex ist durch die Überlagerung mit dem Pt(200)-Reflex allerdings nicht möglich. Abgesehen davon sticht die (60/40)-Schicht hervor, bei welcher die (110)- und (111)-Reflexe die höchste Intensität im Vergleich zum (100)-Reflex aufweisen. Ein deutlicher Trend für das Auftreten von bestimmten Vorzugsorientierungen in Abhängigkeit des Ba- bzw. Sr-Gehalts lässt sich aus den Diffraktogrammen nicht deuten.

Die Übersicht aller hergestellten BST-Schichten mit unterschiedlichen Ba/Sr-Gehalten auf Pt(110) Substraten ist in Abb. 7.7 gezeigt. Die Substratreflexe von MgO(220) bei 62,3° sowie von Pt(220) bei 67,4° sind mit einem „S“ gekennzeichnet. Auffällig ist hier, dass für alle Schichten ausschließlich ein breiter, intensiver (110)- bzw. (220)-Reflex der BST-Schichten zu erkennen ist. Eine Ausnahme bildet nur die reine BTO-Schicht, hier ist zusätzlich ein schwacher (111)-Reflex zu erkennen. Dies deutet auf eine deutliche (110)-Texturierung aller Schichten hin. Die Breite und Form des (110)-Reflexes variiert deutlich für die verschiedenen Zusammensetzungen. Im Fall der (50/50)-Schicht beträgt die Halbwertsbreite nur 0,23°, bei einem sehr symmetrischen

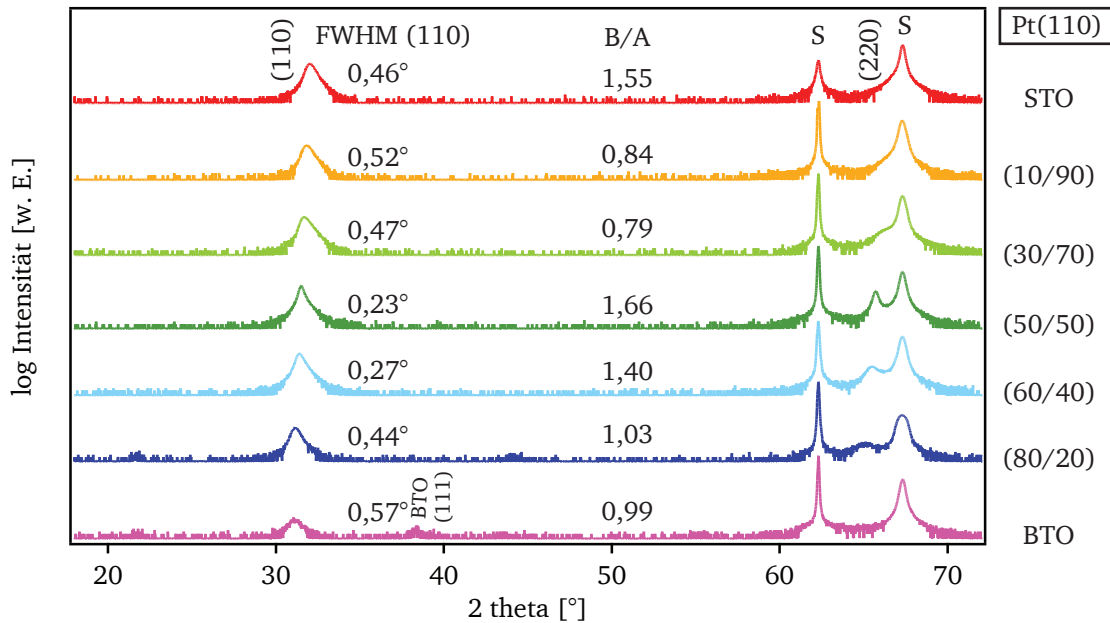


Abbildung 7.7: Gezeigt sind die Diffraktogramme der symmetrischen $\theta - 2\theta$ -Messungen der BST-Schichten auf Pt(110)-Substraten. Die Substratreflexe MgO(220) und Pt(220) sind mit einem „S“ gekennzeichnet. Alle Schichten mit Ausnahme der BTO-Schicht zeigen ausschließlich einen (110)- bzw. (220)-Reflex. Im Fall von BTO ist zusätzlich ein (111)-Reflex zu erkennen. Die Halbwertsbreite FWHM des BST(110)-Reflexes ist zusätzlich angegeben. Mit „B/A“ ist zusätzlich die Zusammensetzung der Schicht (Ti/(Ba+Sr)) angegeben.

(110)-Reflex. Die (30/70)-Schicht hingegen zeigt einen deutlich asymmetrischen (110)-Reflex mit einer Halbwertsbreite von 0,47°. Für die Platin (110)-Schicht wurde eine Gitterkonstante von 0,3934 nm berechnet. SrTiO₃ hat mit 0,39051 nm die kleinste Gitterkonstante, BaTiO₃ mit $a = 0,4038$ nm die größte Gitterkonstante im System STO-BTO. Gemäß der Vegardschen Regel, welche die lineare Abhängigkeit der Gitterkonstante eines Mischkristalls beschreibt, steigt die Gitterkonstante von Ba_xSr_{1-x}TiO₃ mit zunehmendem Barium-Anteil. So ergibt sich eine verbesserte Gitterfehlanspassung zum Platin-Substrat für einen Barium-Gehalt von 30 % (Gitterfehlanspassung 0,22 %) bzw. für 50 % Barium (Gitterfehlanspassung 0,33 %). Die Literaturwerte sind in Abb. 7.9 eingetragen. Diese theoretischen Berechnungen spiegeln sich jedoch nicht direkt in den Messungen wieder. Die geringsten Halbwertsbreiten werden hier für die Schichten mit 50 % bzw. 60 % Barium gemessen. Dennoch zeigt der Anstieg der Halbwertsbreite bei noch höheren oder niedrigeren Barium-Gehalten, dass die Gitterfehlanspassung einen Einfluss auf die kristalline Qualität der Schicht haben kann und sich in der Halbwertsbreite bemerkbar macht.

Die Diffraktogramme der sieben Schichten von STO bis BTO auf Pt(111) sind in Abb. 7.8 dargestellt. Die Reflexe der Substrate, Al₂O₃(0006) bei 41,67° sowie Pt(111) bei 39,76°, sind mit einem „S“ markiert. Daneben finden sich noch zwei weitere Reflexe, einer beim halben Winkel des Al₂O₃(0006) Reflexes und ein Reflex bei 64,5°, welche beide durch die Messapparatur bedingte Artefakte sind. Alle Schichten weisen einen deutlich ausgeprägten (110)-Reflex auf. Die Halbwertsbreite dieses Reflexes ist ebenfalls in Abb. 7.8 eingetragen. Auffällig ist, dass die STO-, (10/90)- und (30/70)-Schicht vergleichbar hohe Halbwertsbreiten von 0,46°–0,53° aufweisen.

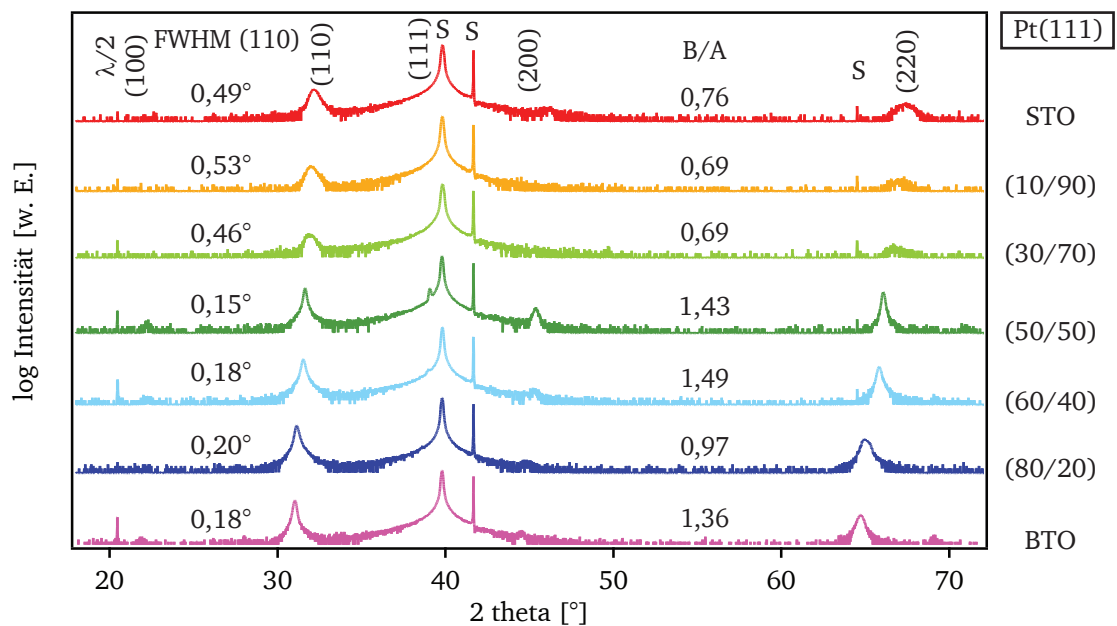


Abbildung 7.8: Gezeigt sind die Diffraktogramme der symmetrischen $\theta - 2\theta$ -Messungen der BST-Schichten auf Pt(111) Substraten. Die Substratreflexe $\text{Al}_2\text{O}_3(0006)$ und Pt(111) sind mit einem „S“ gekennzeichnet. Die apparativ bedingten Reflexe beim halben Winkel des $\text{Al}_2\text{O}_3(0006)$ -Reflexes und bei $64,5^\circ$ sind ebenfalls markiert. Für alle Schichten ist der BST(110)-Reflex deutlich ausgeprägt. Daneben ist auch für die (50/50)- und (60/40)-Schichten ein (111)-Reflex zu erkennen. Dieser kann für die anderen Schichten nicht ganz ausgeschlossen werden, ist aber aufgrund der hohen Intensität des Pt(111)-Reflex eventuell überlagert. Die Schichten mit einem Barium-Anteil von 50% und höher zeigen zudem einen schwachen (200)-Reflex. Mit „B/A“ ist zusätzlich die Zusammensetzung der Schicht (Ti/(Ba+Sr)) angegeben.

Ab einem Barium-Gehalt von 50 % sinkt die Halbwertsbreite deutlich auf Werte von $0,15^\circ$ – $0,20^\circ$. Besonders für die (50/50)-Schicht ist dies auffällig, da hier neben dem intensiven (110)-Reflex auch (111)- und (200)-Reflexe zu erkennen sind, die somit auf ein polykristallines Wachstum deuten. Der schwache (200)-Reflex wird für alle Schichten mit einem Barium-Anteil $> 50\%$ beobachtet. Der (111)-Reflex ist aufgrund der Überlagerung mit dem Pt(111)-Reflex nur schwer zu erkennen und lediglich für die (50/50)- und (60/40)-Schichten auszumachen. Ein Auftreten kann aber für die (80/20)- und BTO-Schichten nicht ausgeschlossen werden. Die Schichten mit 30 % Barium-Gehalt oder weniger scheinen dagegen eine (110)-Texturierung aufzuweisen. Polykristalline $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Schichten auf Pt(111) Substraten wurden auch von SCHAFRANEK beobachtet [188], wobei hier ein leichte (111)-Textur der BST-Schicht beobachtet wurde.

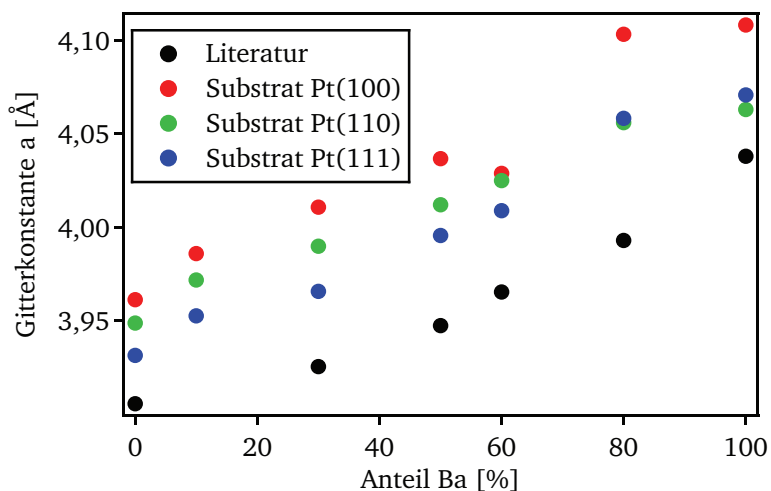


Abbildung 7.9: Übersicht über die bestimmten Gitterkonstanten im System SrTiO_3 – BaTiO_3 . Die Literaturwerte sind in schwarz angegeben und den folgenden *powder diffraction files* entnommen: 00-005-0634 (STO), 04-008-0742 (30/70), 00-039-1395 (50/50), 00-034-0411 (60/40), 04-015-2711 (80/20) und 00-005-0626 (BTO).

Die Gitterkonstanten a_{\perp} (normal zur Probenoberfläche) wurden nach Gl. 4.6 für die kubischen Materialien, bzw. nach Gl. 4.7 für BTO berechnet. Für die Berechnung der Gitterkonstanten wird die Wellenlänge von $1,54056 \text{ \AA}$ für $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung [159] verwendet. Die Reflexposition wurde am intensivsten Reflex jedes Diffraktogramms bestimmt. Die Werte sind in Abb. 7.9 zusammengefasst. Die berechneten Gitterkonstanten a_{\perp} sind immer größer als der Literaturwert, wobei die geringste Abweichung für Schichten auf Pt(111) berechnet wird (1,1 %) und die Abweichung für Schichten auf Pt(110) (1,4 %) und Pt(100) (2,0 %) zunimmt. Es ist dabei auffällig, dass die Abweichung zum Literaturwert immer fast identisch für die verschiedenen Platin-Substratorientierungen ist. Lediglich die (60/40)- und (80/20)-Schichten zeigen geringe Abweichungen von diesem Trend. Zu erklären sind die erhöhten Werte zum einen durch mögliche Verspannungen in den BST-Schichten, welche aufgrund der Gitterfehlانpassung zum Pt-Substrat möglich sind. Für das Pt-Substrat wurden Gitterkonstanten von $0,3921 \text{ nm}$ bis $0,3934 \text{ nm}$ gemessen (siehe Tab. 6.1), wobei diese Werte lediglich die Gitterkonstante entlang der c -Achse im Platin angeben. Ab einem Barium-Gehalt von 30 % ist der Literaturwert der Gitterkonstante der BST-Schichten größer als die Substrat-Gitterkonstante des Platin. Daher muss sich das Gitter der Schicht in der durch a - b aufgespann-

ten Ebene zusammenziehen, was bei angenommener Volumenkonstanz der Elementarzelle gleichzeitig bedeutet, dass sich die c -Achse ausdehnt. Aufgrund der geringen Gitterfehlpassung der BST-Schichten zum Pt (siehe Tab. 3.1) erscheint ein verspanntes Aufwachsen der BST-Schichten zumindest möglich. In den $\theta - 2\theta$ -Messungen kann lediglich die Gitterkonstante senkrecht zur Probenoberfläche bestimmt werden, so dass die erhöhten Werte zum Teil auf diesen Effekt zurückzuführen sein könnten. Unklar ist jedoch bis zu welcher Schichtdicke die Verspannungen in der Schicht realistisch sind, oder ab welcher Schichtdicke die Schicht unter Bildung von Defekten relaxiert. Die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substratkristall, Pt-Schicht und BST-Schicht (siehe Tab. 3.2) können darüber hinaus einen deutlichen Einfluss auf die gemessenen Gitterkonstanten haben. Daneben deuten die Werte der berechneten Gitterkonstante a auf eine erhöhte Dichte an Defekten innerhalb der Schichten, welche sich ebenfalls in Verspannungen im Kristallgitter äußern. In der Literatur beobachteten ALEMA *et al.* eine Zunahme der Gitterkonstante mit erhöhtem Sauerstoffpartialdruck und schlossen auf eine Zunahme an Sauerstoffleerstellen als Folge von *resputtering* durch negativ geladene Sauerstoff-Ionen [105]. Im Gegensatz dazu wird allerdings berichtet, dass sich Sauerstoffleerstellen nur gering auf die Gitterkonstante auswirken [189]. Dagegen wird als Ursache für die Erhöhung der Gitterkonstante eine Kationen-Nichtstöchiometrie vorgeschlagen [94]. In titanreichen STO-Schichten wird vorgeschlagen, dass die Gitterverspannungen nicht einfach auf Strontium-Leerstellen zurückzuführen sind, sondern auf die Bildung komplizierter Defektkomplexe. Dabei sollen Titan-Leerstellen eine wichtige Rolle spielen. Auch in der Arbeit von OHNISHI wird die erhöhte Gitterkonstante auf die Bildung von Punktdefekten aufgrund von einer Kationen-Nichtstöchiometrie zurückgeführt [190]. Da die Zusammensetzung, d.h. das Verhältnis von Titan zu Barium und Strontium, der in dieser Arbeit hergestellten BST-Schichten durchaus großen Schwankungen unterlegen ist, wird der Effekt der erhöhten Gitterkonstante an späterer Stelle nochmals aufgegriffen und diskutiert (siehe Abschnitt 8.4).

7.3.1 Abhängigkeit von Substratorientierung und Depositionstemperatur

In einem zusätzlichen Experiment wurde der Einfluss der Substratorientierung und der Depositionstemperatur näher untersucht. Dabei wurde zunächst $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ auf den drei Platin Substratorientierungen bei 650°C und 10 cm Depositionsabstand abgeschieden. Die Schichtabscheidung auf den drei Pt-Substraten wurde danach wiederholt, allerdings wurden die Schichten diesmal bei Raumtemperatur abgeschieden. Aus den $\theta - 2\theta$ -Messungen (siehe Abb. 7.10) folgt, dass die Schichten, welche bei 650°C abgeschieden wurden, kristallin sind.

Die Raumtemperatur-Schichten sind dagegen amorph (nicht gezeigt). Die Raumtemperatur-Schichten wurden anschließend bei 650°C und 0,5 Pa O_2 für 16 Stunden ausgeheizt. Die Struktur wurde danach erneut mit $\theta - 2\theta$ -Messungen untersucht. Die Diffraktogramme sind in Abb. 7.10 dargestellt, wobei die Schichten bei 650°C und RT für die drei verschiedenen Substratorientierungen einander direkt gegenübergestellt sind. Die Diffraktogramme der amorphen Schichten sind nicht gezeigt. Aus den Diffraktogrammen ist zu erkennen, dass die bei Raumtemperatur herge-

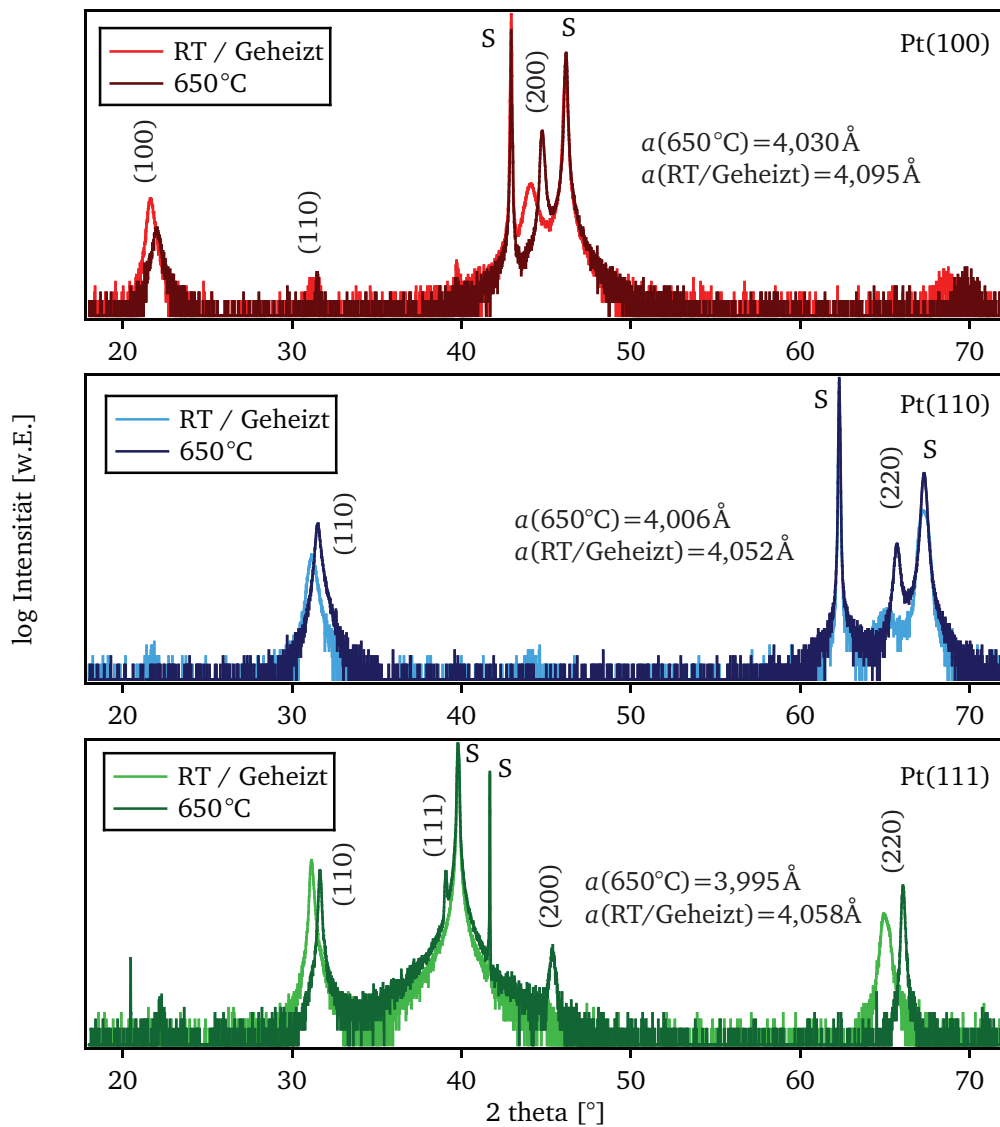


Abbildung 7.10: Vergleich der Diffraktogramme der (50/50)-Schichten, welche bei 650 °C und Raumtemperatur (mit anschließender Temperaturbehandlung) abgeschieden wurden.

stellten Schichten nach der Temperatur-Behandlung ebenfalls kristallin sind. Die Intensität der Reflexe der RT-Schichten ist vergleichbar mit der Intensität der Reflexe der 650 °C-Schichten. Interessanterweise bilden sich für alle drei Substratorientierungen ähnliche Texturierungen im Vergleich zu den 650 °C-Schichten aus. Die ausgeheizte Schicht auf Pt(100) weist eine (100)-Vorzugsorientierung auf, die ausgeheizte Schicht auf Pt(110) zeigt wie auch die 650 °C-Schicht eine deutliche (110)-Texturierung. Die ausgeheizte Schicht auf Pt(111) ist polykristallin mit einer (110)-Vorzugsorientierung. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung könnte sein, dass sich beim Ausheizen ein Kristallisationskeim direkt an der Platin-BST-Grenzfläche bildet und das Pt-Substrat wieder das Wachstum dominiert. Da die Schichten beim Ausheizschritt von einer Strahlungsheizung von unten beheizt wurden, erscheint es möglich, dass an der Grenzfläche auch die höchste Temperatur und damit die größte Energie für die Kristallisation der Schicht zur Verfügung gestanden hat.

Aus den Diffraktogrammen ist ebenfalls zu erkennen, dass sich die Reflexe der ausgeheizten Schichten deutlich zu kleineren Beugungswinkeln verschieben. Das bedeutet, dass die ausgeheizten Schichten eine größere Gitterkonstante aufweisen. Die Gitterkonstanten liegen dabei ca. 0,05 – 0,06 Å höher als die Gitterkonstante der 650 °C-Schichten. Der Literaturwert für $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ liegt dabei bei 3,94710 Å (*pdf*: 00-039-1395). Die ausgeheizten Schichten scheinen demnach noch größere Verspannungen bzw. hohe Defektdichten aufzuweisen. Unter Umständen hat die Ausheizdauer nicht ausgereicht um eine relaxierte kristalline Schicht herzustellen. Es wäre interessant zu beobachten ob sich bei längeren Ausheizdauern die Gitterkonstante weiter ändert und ob sogar Werte unterhalb derer der 650 °C-Schichten möglich sind. Auch eine Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften dieser Schichten wäre vielversprechend um eventuelle Rückschlüsse auf die Abhängigkeit von Struktur und dielektrischer Eigenschaften zu ermöglichen. Das hier durchgeführte Experiment zeigt jedoch, dass auch aus Raumtemperatur-Schichten kristalline BST-Schichten hergestellt werden können und es zumindest möglich erscheint, durch die Ausheizbedingungen gezielte Mikrostrukturen einzustellen.

7.4 Abhängigkeit von Depositionsabstand am Beispiel STO

Der Einfluss des Substrat-Target Abstands d_{st} auf die Struktur der Dünnschichten wird exemplarisch für SrTiO_3 untersucht. Dabei werden Schichten auf allen drei Pt-Substratorientierungen simultan bei 650 °C, 4 Pa ($\text{Ar}/\text{O}_2 = 99/1$) und 50 W abgeschieden. Der Substrat-Target Abstand d_{st} wurde dabei in fünf Schritten von 5 cm auf 10 cm erhöht. Die Depositionsdauer wurde so gewählt, dass alle Schichten ungefähr die gleiche finale Schichtdicke aufweisen. Anschließend wurden alle Schichten mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie charakterisiert und im Anschluss die Schichtdicke gemessen. Die daraus berechneten Depositionsraten sind in Abb. 7.11 gezeigt. Die Rate fällt mit zunehmenden Target-Substrat Abstand d_{st} von ca. 6 nm/min bei 5 cm auf ungefähr 1 nm/min bei 10 cm. Ein Unterschied für verschiedene Substratorientierungen ist nicht zu erkennen. Die Auftragung der Rate gegen den inversen quadratischen Depositionsabstand zeigt einen linearen Zusammenhang, welcher charakteristisch für die Kathodenzerstäubung ist [127]. Die Abhängigkeit der Rate vom Depositionsabstand lässt sich damit erklären, dass die zerstäubten

Atome und Partikel einen längeren Weg zum Substrat durch das Prozessgas zurücklegen müssen und dadurch die Streuwahrscheinlichkeit steigt. Zudem macht sich bei höheren Abständen eine Winkelabhängigkeit der Zerstäubung stärker bemerkbar.

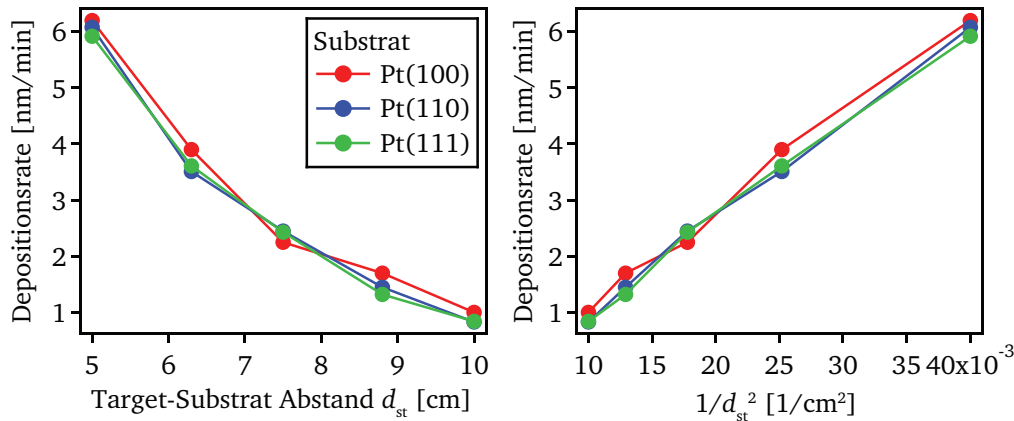


Abbildung 7.11: Links ist Abhängigkeit der Depositionsrates von SrTiO₃-Schichten vom Substrat-Target Abstand gezeigt. Die Rate sinkt mit zunehmendem Abstand zwischen Substrat und Target. Rechts ist die Rate über dem inversen quadratischen Abstand aufgetragen. Ein linearer Zusammenhang ist zu erkennen, was auf eine invers-quadratische Abhängigkeit der Depositionsrates vom Substrat-Target Abstand schließen lässt.

Die hergestellten Schichten wurden mit symmetrischen $\theta - 2\theta$ -Messungen auf ihre Struktur untersucht. Die Diffraktogramme sind im Folgenden wieder nach Substratorientierung sortiert. In Abb. 7.12 sind die Diffraktogramme für die STO-Schichten auf Pt(100) mit variiertem Substrat-Target Abstand gezeigt. Die Substratreflexe sind wieder mit einem „S“ gekennzeichnet. Alle Schichten zeigen einen intensiven (100)-Reflex, der (200)-Reflex ist teilweise vom Pt(200)-Reflex überlagert. Für die 5 cm-Schicht ist der (200)-Reflex noch zu erkennen, bei 6,3 cm und 7,5 cm lässt sich nur noch eine leichte Schulter am Pt(200)-Reflex auf der Flanke zu geringeren 2θ -Werten erkennen. Die Reflexposition des (100)-Reflexes verschiebt sich mit zunehmendem Depositionsabstand zu höheren Winkeln, was auch in der Berechnung der Gitterkonstante deutlich wird (siehe Abb. 7.15). Daneben ist bei allen Schichten auch ein (111)-Reflex zu erkennen, welcher verschieden intensiv ausgeprägt ist. Zum Teil ist die Intensität höher als die des (100)-Reflexes. Zudem sind die (111)-Reflexe deutlich schärfer als die (100)-Reflexe. Zusätzlich kann für die 6,3 cm-, 7,5 cm- und 10 cm-Schichten ein (110)-Reflex beobachtet werden. Allgemein weisen alle STO Reflexe eine vergleichsweise geringe Intensität auf. Die Diffraktogramme deuten für alle Schichten auf polykristalline Schichten hin. Aufgrund der geringen Intensität der Reflexe wurde keine Halbwertsbreite angegeben. Es ist jedoch zu erkennen, dass sich die Breite der einzelnen STO-Reflexe teilweise deutlich unterscheidet. Klare Änderungen der Struktur in Abhängigkeit vom Depositionsabstand können aus den Diffraktogrammen nicht beobachtet werden.

Die Diffraktogramme von STO auf Pt(110) sind in Abb. 7.13 gezeigt. Hier zeigt sich ein ähnlicher Trend wie bei den BST-Schichten (vgl. dazu Abb. 7.7). Die Schichten weisen nur einen sehr intensiven (110)-Reflex auf (zudem den (220)-Reflex bei hohen Winkeln), es sind keine weiteren Kristallorientierungen zu erkennen. Hier kann von einer deutlichen (110)-Texturierung ausgegangen werden. Die Halbwertsbreite des (110)-Reflexes liegt im Bereich von $0,42-0,59^\circ$ und weist

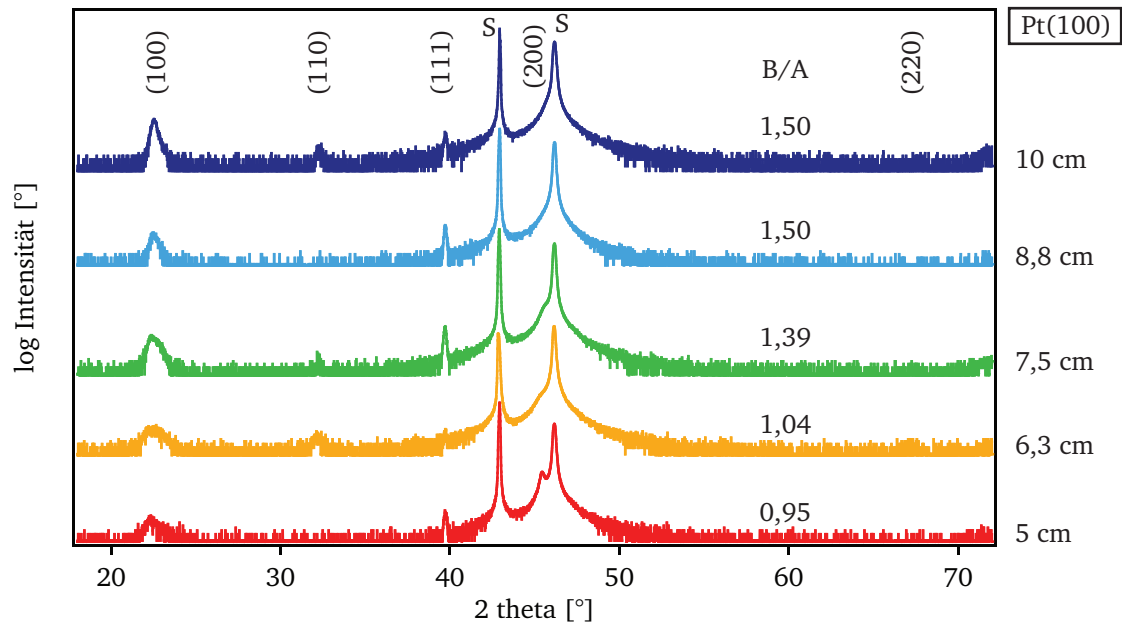


Abbildung 7.12: Diffraktogramme von SrTiO₃ auf Pt(100) bei verschiedenen Depositionsabständen. Substratreflexe sind mit einem „S“ gekennzeichnet. Mit „B/A“ ist zusätzlich die Zusammensetzung der Schicht (Ti/Sr) angegeben.

damit vergleichbar hohe Werte auf. Deutliche Unterschiede für die verschiedenen Depositionsabstände können nicht erkannt werden. Auffällig ist, dass der STO(110)-Reflex auf Pt(111) (siehe Abb. 7.14) geringere Halbwertsbreiten als auf Pt(110) aufweist, obwohl dieses Substrat zunächst besser für das bevorzugte (110)-Wachstum zu passen scheint. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die Beeinflussung der STO-Schicht durch das Platin-Substrat, was in den TEM-Bildern zu erkennen ist (siehe Abb. 7.17). Die STO-Kristallite orientieren sich in ihrem Wachstum stark an den Korngrenzen des Platin-Substrats. Eine erhöhte Halbwertsbreite für die STO(110)-Reflexe kann somit auf eine geringere kristalline Qualität der Pt(110)-Substrate deuten. Wird das STO hingegen auf Pt(111) abgeschieden, bildet sich ebenfalls eine (110)-Texturierung aus (siehe Abb. 7.14). Die (110)-Reflexe weisen eine geringere Halbwertsbreite als auf Pt(110) auf und liegen bei höheren Beugungswinkeln. Die Gitterkonstante dieser Schichten ist demnach kleiner und liegt näher am Literaturwert von STO (siehe Abb. 7.15). Auf Pt(111) scheint demnach ein (110)-Wachstum mit geringeren Verspannungen als auf Pt(110) möglich zu sein. Ein Erklärungsansatz ist, dass die STO-Schicht auf Pt(111) an der Grenzfläche zum Pt-Substrat zunächst eine hohe Anzahl von Defekten ausbildet. Auf dieser gestörten Schicht kann dann ein ungestörtes Wachstum in (110)-Richtung erfolgen. Im Gegensatz dazu folgt das Wachstum der STO-Schicht auf Pt(110) länger dem Pt-Substrat, was zu höheren Verspannungen führt.

Für die STO-Schichten auf Pt(111) sind die Diffraktogramme in Abb. 7.14 zusammengestellt. Auch hier sind wieder deutlich intensive (110)- bzw. die zugehörigen (220)-Reflexe zu beobachten. Für die Schichten mit einem Depositionsabstand von 7,5 cm und höher ist zudem ein schwacher (200)-Reflex zu erkennen. Die Halbwertsbreite des (110)-Reflexes liegt im Vergleich zu den STO-Schichten auf Pt(110) bei Werten von 0,34–0,38°, lediglich die 10 cm-Schicht weicht hier mit 0,49° deutlich davon ab. Ähnlich zu den Schichten auf Pt(100) und Pt(110) kann keine deutliche

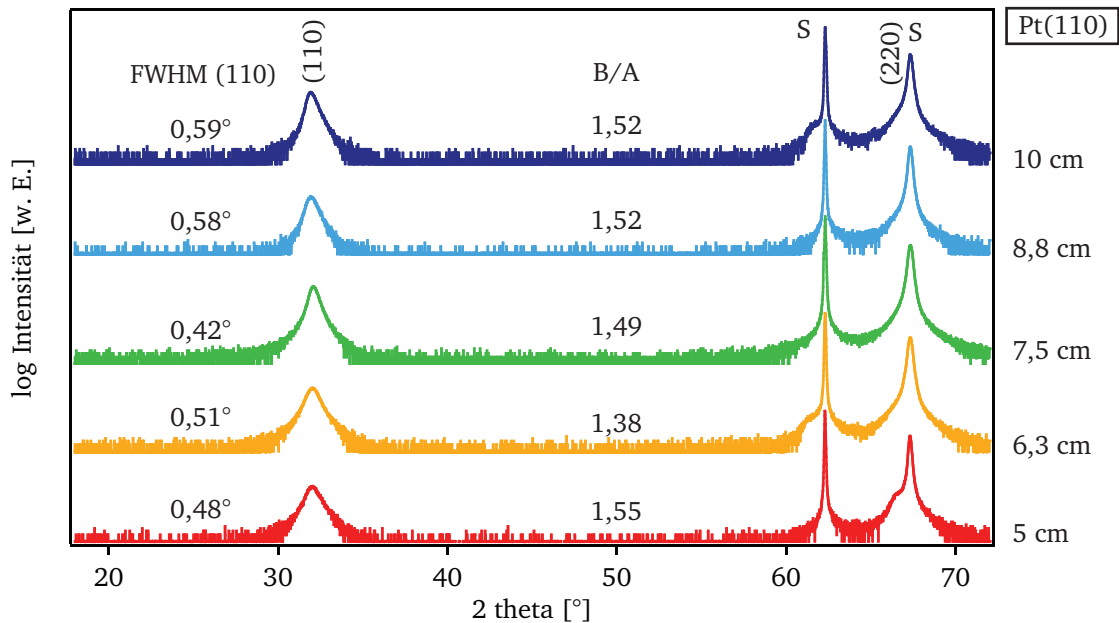


Abbildung 7.13: Diffraktogramme von SrTiO₃ auf Pt(110) bei verschiedenen Depositionsabständen. Substratreflexe sind mit einem „S“ gekennzeichnet. Mit „B/A“ ist zusätzlich die Zusammensetzung der Schicht (Ti/Sr) angegeben.

strukturelle Änderung der Kristallstruktur in Abhängigkeit vom Depositionsabstand beobachtet werden. In der Arbeit von SCHAFRANEK wurde an Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃-Schichten auf Pt(111) (platinierter Silizium-Wafer) eine leichte (111)-Vorzugsorientierung beobachtet [14]. Darüber hinaus wurde dort mit zunehmendem Depositionsabstand d_{st} eine Verbreiterung der BST-Reflexe beobachtet, was in dieser Arbeit bei STO nicht bestätigt werden konnte. Eine mögliche Erklärung für diese Unterschiede kann die Qualität der verwendeten Platin-Substrate darstellen.

Aus den Reflexpositionen wurden die Gitterkonstanten von STO berechnet. Diese sind in Abb. 7.15 abgebildet. Dabei ist in der Legende angemerkt, mit welchem Reflex die Gitterkonstante berechnet wurde. Für das Wachstum von STO auf Pt(100) ist zu erkennen, dass die Gitterkonstante (berechnet anhand des (100)-Reflexes) mit zunehmendem Depositionsabstand abnimmt. Wird die Gitterkonstante anhand des (111)-Reflexes berechnet, weist diese deutlich geringere Werte auf und zeigt nur eine leichte Abnahme mit zunehmendem Depositionsabstand. Der Unterschied zwischen beiden Werten kann durch die Verspannungen in der STO-Schicht begründet werden. Der (100)-Reflex repräsentiert demnach nur Verspannung einer kristallographischen Achse, der (111)-Reflex dagegen Verspannungen aller drei Achsen. Die STO-Schichten auf Pt(110) und Pt(111) zeigen keine eindeutige Abhängigkeit der Gitterkonstante vom Substrat-Target-Abstand, beide zeigen aber geringere Werte als die STO-Schichten auf Pt(100).

7.4.1 TEM-Untersuchungen

Zur weiteren Untersuchung der Mikrostruktur wurden an vier STO-Schichten Lamellen für die Messung im Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) präpariert. Dafür wurden drei STO-

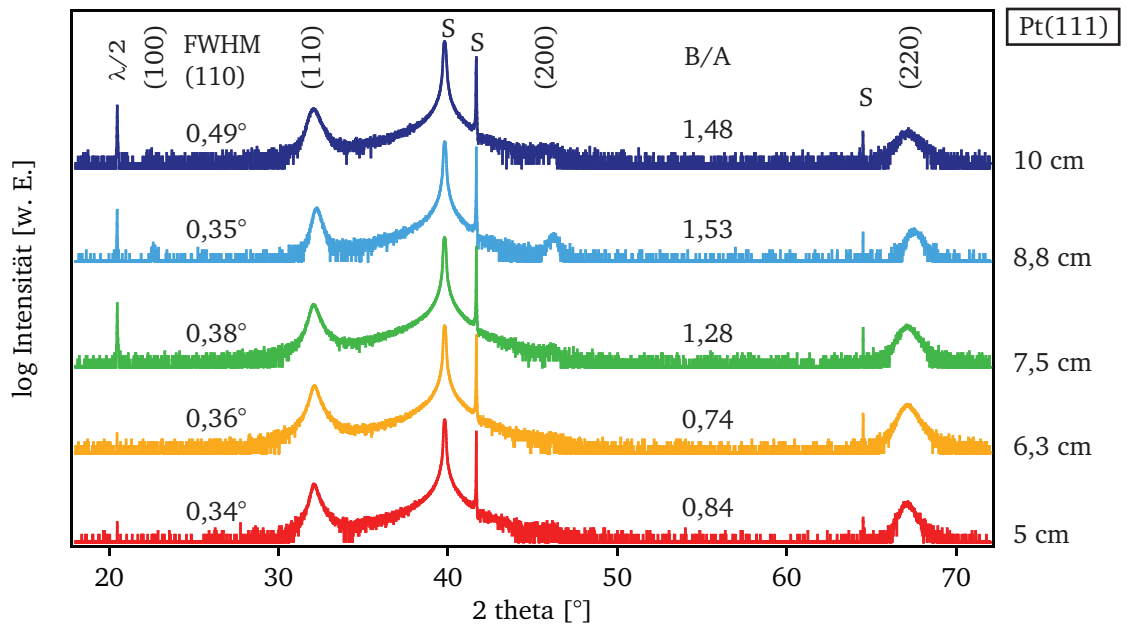


Abbildung 7.14: Diffraktogramme von SrTiO₃ auf Pt(111) bei verschiedenen Depositionsabständen. Substratreflexe sind mit einem „S“ gekennzeichnet. Mit „B/A“ ist zusätzlich die Zusammensetzung der Schicht (Ti/Sr) angegeben.

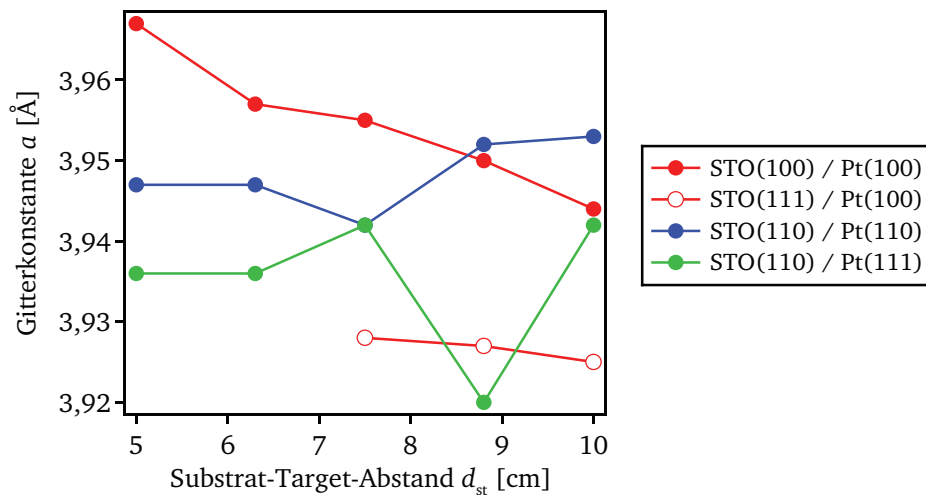


Abbildung 7.15: Übersicht über die berechneten Gitterkonstanten der SrTiO₃-Reihe in Abhängigkeit vom Depositionsabstand. In der Legende ist angegeben, an welchem Reflex die Gitterkonstante berechnet wurde.

Schichten bei einem Depositionsabstand von 10 cm auf allen drei Pt-Substratorientierungen abgeschlossen, sowie eine STO-Schicht bei einem Depositionsabstand von 5 cm auf Pt(111). Anhand der Hellfeld-Aufnahmen kann die Mikrostruktur näher untersucht werden. Für ausgewählte Bereiche wurde zudem Elektronenbeugung (SAED, engl. *single area electron diffraction*) durchgeführt, um die symmetrischen $\theta - 2\theta$ -Messungen zu ergänzen.

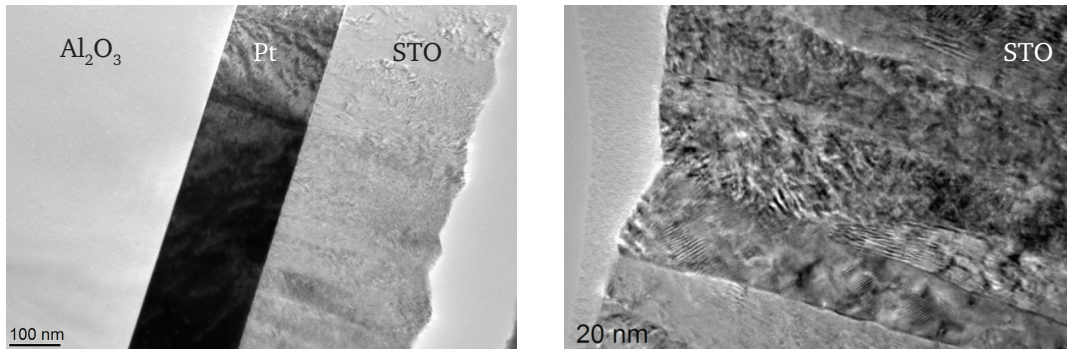


Abbildung 7.16: Hellfeld-TEM-Aufnahmen einer SrTiO₃-Schicht auf Pt(111) mit einem Al₂O₃(0001)-Substrat. Die Schicht wurde mit 10 cm Depositionsabstand hergestellt. Links ist der Schichtaufbau zu sehen, rechts eine Vergrößerung der SrTiO₃-Schicht. Die SrTiO₃-Schicht zeigt deutliches kolumnares Kristallwachstum mit einer lateralen Ausdehnung der Kristallite im Bereich von 40-70 nm.

Die Hellfeld-Aufnahme der STO-Schicht auf Pt(111) ($d_{st} = 10$ cm) ist in Abb. 7.16 gezeigt. Zu sehen sind dabei das einkristalline Al₂O₃(0001)-Substrat, die Platin-Schicht mit einer (111)-Orientierung und die STO-Schicht. Es ist zu erkennen, dass die Platin-Schicht eine sehr gleichmäßige Schichtdicke aufweist und die Grenzfläche zum Al₂O₃-Substrat sehr scharf ist. Auch die Pt/STO-Grenzfläche ist sehr definiert und gleichmäßig. Die STO-Schicht weist im Vergleich dazu eine unregelmäßigere Oberfläche mit lokalen Schwankungen von ca. ± 10 nm in der Höhe auf. Die Oberflächenrauigkeit wird auch durch AFM-Messungen bestätigt, mit welchen eine Rauigkeit R_{rms} von 6,9 nm gemessen wurde. Die Vergrößerung der STO-Schicht in Abb. 7.16 zeigt deutlich ein kolumnares (säulenartiges) Kristallwachstum. Die laterale Ausdehnung der Kristallite liegt in diesem Ausschnitt in einem Bereich von 40–70 nm. Eine weitere Hellfeld-Aufnahme (siehe Abb. 7.17) für eine STO-Schicht auf Pt(111) (platinierter Silizium-Wafer) zeigt ebenfalls ein ausgeprägtes kolumnares Kristallwachstum. Entlang der Wachstumsrichtung der STO-Kristallite ist keine Korngrenze zu erkennen. Ebenfalls auffällig ist, dass sich das Wachstum an den Korngrenzen des Pt-Substrats orientiert. Die laterale Ausdehnung der Kristallite beträgt für diesen Bildausschnitt ca. 150–200 nm. Ein HREM-Bild einer vergleichbaren STO-Schichtoberfläche ist ebenfalls in Abb. 7.17 gezeigt. Die Korngrenzen sind dabei deutlich zu erkennen, die Kristallitform ist eher unregelmäßig. Die mittlere Korngröße wurde mit Hilfe der Software LINCe auf $103 \text{ nm} \pm 15 \text{ nm}$ bestimmt, was zu der Beobachtung im TEM-Bild passt. Die Abweichung ist dadurch zu erklären, dass im TEM-Bild nur ein Schnitt durch die Schicht untersucht werden kann mit geringerer statistischer Aussagekraft.

Das kolumnare Wachstum wurde für alle untersuchten STO-Schichten auf allen drei Pt-Substratorientierungen beobachtet. Auch in der Literatur wurde ein kolumnares Wachstum für

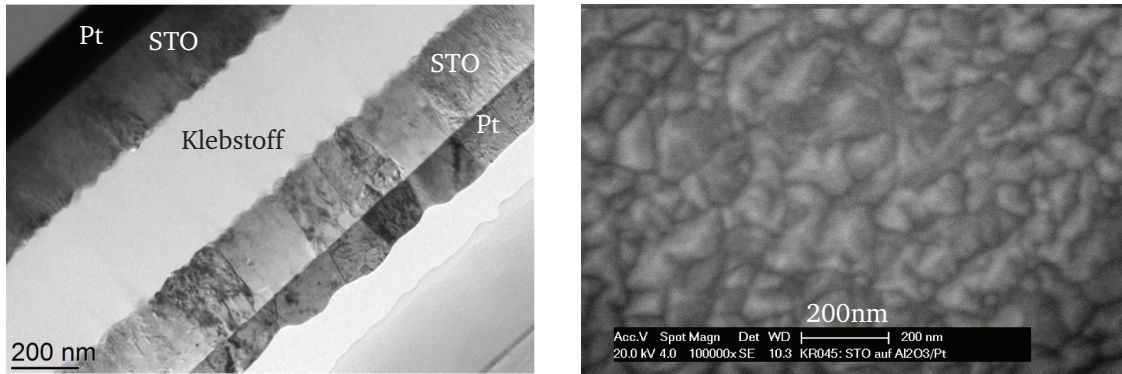


Abbildung 7.17: Links ist eine Hellfeld-TEM-Aufnahme einer SrTiO_3 -Schicht auf Pt(111) (platinierter Silizium-Wafer) gezeigt. Die Schicht wurde mit 10 cm Depositionsabstand hergestellt. Die SrTiO_3 -Schicht zeigt deutliches kolumnares Kristallwachstum mit einer lateralen Ausdehnung im Bereich von 150-200 nm. Dabei scheint sich das Wachstum der STO-Kristallite an den Korngrenzen des Platin-Substrats zu orientieren. Rechts ist ein HREM Bild für eine vergleichbare Schicht gezeigt. Die Korngrenzen im STO sind deutlich zu erkennen. Die mittlere Korngröße wurde mit Hilfe der Software LINCe auf $103 \text{ nm} \pm 15 \text{ nm}$ bestimmt [157].

heteroepitaktisches SrTiO_3 beobachtet [191]. Bemerkenswert ist auch, dass sich bei den untersuchten Schichten die Korngrenzen der STO-Kristallite an den Korngrenzen des Substrats orientieren. Dies verdeutlicht nochmal die Bedeutung und den Einfluss der Platin-Substratqualität auf die Eigenschaften der dielektrischen Schicht. Das kolumnare Wachstum der dielektrischen Schicht kann zudem einen Einfluss auf die dielektrischen Eigenschaften eines Varaktors haben. Dabei spielt es eine Rolle ob die Varaktoren in der Parallelplattengeometrie oder in der koplanaren Plattengeometrie aufgebaut sind. Im Falle eines Parallelplattenkondensators verlaufen die elektrischen Feldlinien entlang der säulenartigen Kristallite und kreuzen nur die „dead layer“ (dielektrisch nicht aktive Schichten) an den Pt-Grenzflächen. Die Kristallite formen individuelle Kondensatoren, welche parallel geschaltet sind [192]. Da die Querschnittsflächen der kolumnaren Kristallite deutlich größer als die Querschnittsflächen der Korngrenzen zwischen den Kristallen sind, ist der negative Einfluss dieser Zwischenkorngrenzen auf die Varaktoreigenschaften gering. Das Gegenteil ist der Fall für die koplanare Anordnung der Elektroden. Hier verlaufen die elektrischen Feldlinien quer zu den säulenartigen Kristalliten. Falls die Korngrenzen ebenfalls dielektrisch nicht aktive Schichten darstellen, kann dies die Kapazität und Steuerbarkeit des Varaktors beeinflussen. Daneben können auch die dielektrischen Verluste steigen. [24]. Dieser Unterschied zwischen den beiden Varaktor-Geometrien ist demnach gering bei granularen oder sphärischen Kristalliten. In der Literatur sind weitere Untersuchungen in Bezug auf Steuerbarkeit und Permittivität in Abhängigkeit der Korngröße verfügbar [193, 194]. Je kleiner die Korngröße, desto geringer sind im Allgemeinen auch Permittivität und Steuerbarkeit. Das kolumnare Wachstum zeigt, dass die entscheidende Korngröße für die dielektrischen Eigenschaften der hergestellten Schichten die Schichtdicke ist, welche in dieser Arbeit typischerweise im Bereich von 200 – 300 nm liegt.

Die SAED-Beugungsbilder für die präparierten STO-TEM-Lamellen sind in Abb. 7.18 und 7.19 gezeigt. Sie ergänzen die gesammelten Informationen aus den symmetrischen $\theta - 2\theta$ -Messungen.

Die STO-Schicht auf Pt(100) ist (100)-orientiert. Der STO(100)-Reflex ist dabei deutlich stangenförmig, was auf ein gewisses Maß an Fehlausrichtung der Kristallite deutet, d.h. eine Verkippung der Kristallite in Bezug auf das Substrat. Andere Schichtreflexe sind nicht zu erkennen. Dieses Ergebnis bestätigt die Beobachtungen aus den Diffraktogrammen von STO auf Pt(100) (vgl. Abb. 7.12), anhand der ein polykristallines Wachstum mit (100)-Vorzugsorientierung beobachtet wurde. Das SAED-Beugungsbild für STO auf Pt(110) zeigt hingegen nur die STO(220) und MgO(220)-Reflexe, wobei die Pt(220) und STO(220)-Reflexe vermutlich überlagert sind. Daher ist hier von einer starken (110)-Texturierung auszugehen, was auch aus den Diffraktogrammen hervorging (siehe Abb. 7.13).

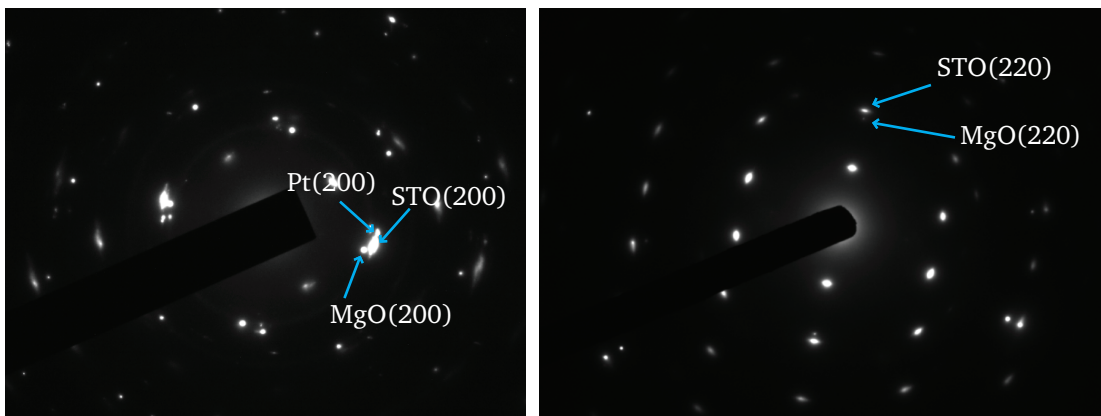


Abbildung 7.18: SAED-Beugungsbilder für STO ($d_{st} = 10$ cm) auf Pt(100) (links) und Pt(110) (rechts). Die STO-Schicht auf Pt(100) ist (100)-orientiert, wobei der STO-Reflex deutlich verbreitert ist. Das deutet auf eine geringe Verkippung der Kristallite im Bezug auf das Substrat. Für die STO-Schicht auf Pt(110) sind hingegen nur die MgO(220)- und STO(220)-Reflexe zu sehen, welche noch vom Pt(220)-Reflex überlagert werden. Das Beugungsbild bestätigt eine starke (110)-Texturierung von STO auf Pt(110).

Für die STO-Schichten auf Pt(111), abgeschieden bei $d_{st} = 5$ cm bzw. 10 cm, sind die SAED-Beugungsbilder in Abb. 7.19 gezeigt. Beide Beugungsbilder deuten auf ein polykristallines Kristallwachstum mit (110)-Vorzugsorientierung hin. Neben den (110)-Reflexen sind noch weitere STO-Reflexe zu erkennen. Die 10 cm-Schicht weist dafür aber deutlich breitere und stängelförmige Reflexe auf, was auf eine deutliche Verkippung der Kristallite deutet. Der Unterschied zwischen beiden Schichten spiegelt sich in den Halbwertsbreiten der $\theta - 2\theta$ -Messungen wieder, die 10 cm-Schicht weist mit $0,49^\circ$ ein höheres Maß an „Unordnung“ gegenüber der 5 cm-Schicht mit nur $0,34^\circ$ auf. Die Ergebnisse der SAED-Messungen deuten daher darauf hin, dass sich die Mikrostruktur bei verschiedenen Substrat-Target-Abständen deutlich unterscheiden kann. Diese Unterscheidung ist aber nicht immer direkt aus den Diffraktogrammen ersichtlich.

7.5 Abhängigkeit vom Prozessgas

Bei der Magnetron-Kathodenzerstäubung spielt die Prozessgaszusammensetzung eine bedeutende Rolle. Im Fall der Kathodenzerstäubung von Metalloxiden wird in der Regel der leichtere Sauerstoff bevorzugt zerstäubt (engl. *preferential sputtering*) [128]. Dies führt zu einer Veränderung der

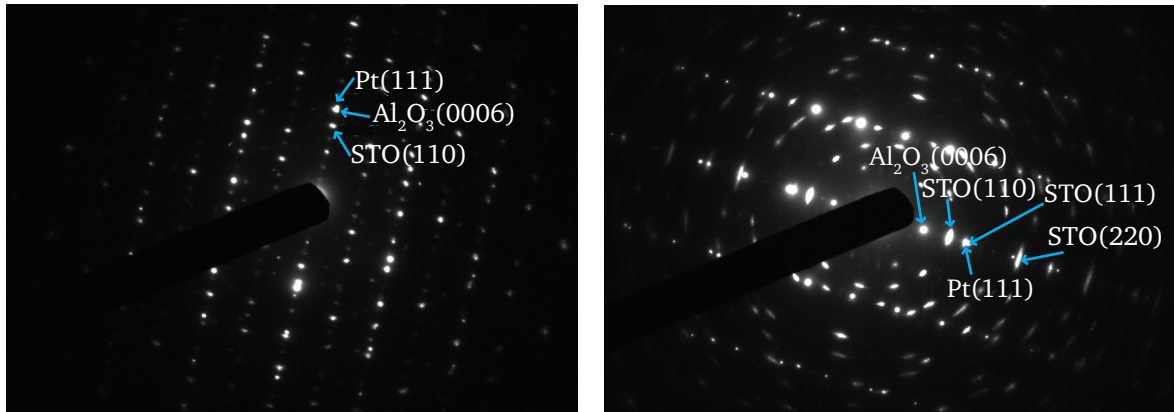


Abbildung 7.19: SAED-Beugungsbilder für STO auf Pt(111) ($d_{st} = 5$ cm, links) und Pt(111) ($d_{st} = 10$ cm, rechts). Beide Beugungsbilder deuten auf ein polykristallines Wachstum mit (110)-Vorzugsorientierung. Die 10 cm-Schicht weist deutlich breitere und stängelförmige Reflexe auf, was auf eine Verkippung der Kristallite und höhere Unordnung in der Schicht deutet.

Target-Zusammensetzung an der Oberfläche. Erst nach einer gewissen Zeit stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Zusammensetzung der zerstäubten Partikel und der Target-Oberfläche ein. Daher wird in dieser Arbeit vor jeder Schichtabscheidung eine „Konditionierung“ des Targets durchgeführt (d.h. eine Abscheidung bei geschlossener Blende oberhalb des Substrats), um ein Gleichgewichts-Abscheidung zu gewährleisten. Bei dieser Prozedur wird zudem das Target von eventuellen Oberflächen-Verunreinigungen oder Adsorbaten befreit.

Werden Oxide, wie hier (Ba,Sr)TiO₃, mit Hilfe der Magnetron-Kathodenzerstäubung abgeschieden, so wird dem Prozessgas Argon typischerweise Sauerstoff zugegeben [185, 195, 196]. Dieser zusätzliche Sauerstoff soll zum einen ein stationäres Gleichgewicht zwischen der Zusammensetzung der zerstäubten Partikel und der Target-Oberfläche ermöglichen und eine Verarmung des Targets an Sauerstoff vermeiden. Zum Anderen soll der Sauerstoff für das Schichtwachstum zur Verfügung stehen, da durch hochenergetische zerstäubte Partikel Schäden an der Schicht entstehen können. Durch zusätzlichen Sauerstoff im Prozessgas könnte so zum Beispiel der negative Einfluss der Defekte auf das Schichtwachstum und die kristalline Qualität der Schicht verbessert werden. Für den Großteil der Schichten, welche in dieser Arbeit hergestellt wurden, wurde der Sauerstoff-Anteil im Prozessgas von 1 % nicht verändert. Um den Einfluss des Sauerstoff-Anteils zu untersuchen, wurde in einer Experimentreihe an SrTiO₃-Schichten auf Pt(111)-Substraten sukzessive mehr Sauerstoff dem Prozessgas hinzugegeben. Die übrigen Depositionsparameter wurden konstant gehalten ($T_{sub} = 650$ °C, $d_{st} = 10$ cm, $p = 4$ Pa). Weiterhin wurde auch der Ort des Sauerstoffeinlasses variiert. Für einen Teil der SrTiO₃-Schichten wurde Sauerstoff zusammen mit Argon oberhalb des Targets in die Depositionskammer eingelassen. Für einen anderen Teil der Schichten wurde Sauerstoff separat auf Substrathöhe in die Kammer eingelassen. Mit dieser Aufteilung soll untersucht werden, ob der Einlassort des Sauerstoffs einen Einfluss auf die Schichteigenschaften haben kann.

Die Diffraktogramme der SrTiO₃-Schichten, mit Sauerstoffeinlass oben, sind in Abb. 7.20 gezeigt. Die Schichten weisen durchweg eine (110)-Texturierung auf. Für 1 % Sauerstoff im Prozessgas sind daneben keine weiteren Reflexe zu erkennen. Für höhere Sauerstoff-Anteile ist hingegen ein schwächerer (200)-Reflex zu erkennen. Die Zugabe von Sauerstoff scheint demnach hier einen Einfluss auf die Texturierung der Schichten zu haben. Für den Sauerstoff-Einlass unten ist für alle Schichten eine (110)-Texturierung zu erkennen. Zudem zeigen alle Schichten einen schwächeren (200)-Reflex (nicht gezeigt). Auffällig ist, neben dem Einfluss auf die Texturierung, die Veränderung der Form des STO(110)-Reflexes. Für 1 % O₂ ist dieser breit und leicht asymmetrisch, bei 20 % O₂ dagegen ist der Reflex deutlich schärfer und symmetrischer. Die Auswertung der Halbwertsbreiten des (110)-Reflexes bestätigt diese Beobachtung (siehe Abb. 7.20). Bei niedrigen Sauerstoff-Anteilen liegt die Halbwertsbreite bei 0,27–0,32°, um dann im Bereich von 10–20 % ein Minimum im Bereich von 0,19–0,25° zu erreichen. Wird mehr Sauerstoff zugegeben, steigt die Reflexbreite wieder. Dieser Effekt ist für beide Positionen des Sauerstoffeinlasses zu erkennen. Aufgrund der begrenzten Statistik des Experiments kann der Bereich der minimalen Halbwertsbreite nur eingegrenzt werden. Zusätzlich ist eine Verschiebung der (110)-Reflexposition zu beobachten. Für den Sauerstoffeinlass oben sinkt damit die Gitterkonstante von 3,927 Å (bei 1 % O₂) auf 3,909 Å (bei 20 % O₂) und steigt bei höheren Sauerstoffanteilen wieder an. Wird der Sauerstoff unten in die Depositionskammer eingelassen, wirkt er sich hingegen nur gering auf die Gitterkonstante aus.

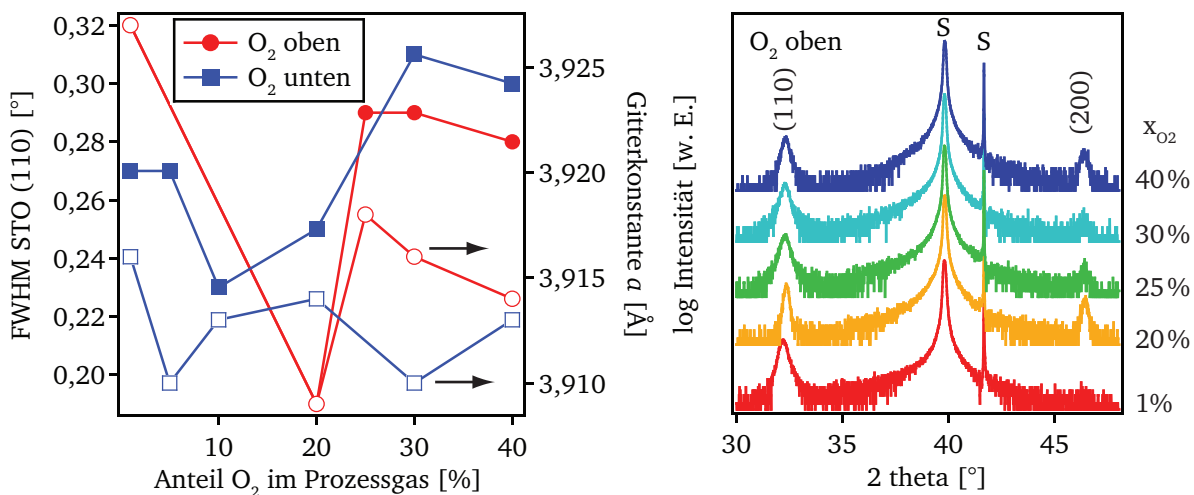


Abbildung 7.20: SrTiO₃ wurde auf Pt(111) bei verschiedenen Sauerstoffanteilen im Prozessgas abgeschieden. Links ist eine Übersicht über die Halbwertsbreiten (geschlossene Symbole) des STO(110)-Reflexes bei verschiedenen Sauerstoffanteilen im Prozessgas gezeigt. Dabei wurde der Sauerstoff in der Depositionskammer sowohl oberhalb des Targets als auch auf Probenhöhe (unten) eingelassen. Die Halbwertsbreiten wurden aus den symmetrischen $\theta - 2\theta$ -Messungen bestimmt. Zusätzlich sind die Gitterkonstanten eingetragen, welche anhand des STO(110)-Reflexes berechnet wurden (offene Symbole). Rechts sind die zugehörigen Diffraktogramme für den Sauerstoffeinlass oben gezeigt. Außer der Änderung der Halbwertsbreite ist eine Änderung der Intensität des STO(200)-Reflexes zu beobachten. Für 1 % O₂ im Prozessgas wird kein (200)-Reflex beobachtet, mit zunehmendem Sauerstoffanteil ist dieser hingegen deutlich ausgeprägt.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass im Bereich von 10–20 % O₂ im Prozessgas die kristalline Qualität der Schichten erhöht ist. Die geringere Halbwertsbreite weist auf größere Kristallite und damit vermutlich eine geringere Defektdichte. Durch Zugabe von weiterem Sauerstoff steigt die Halbwertsbreite wieder und die mittlere Kristallgröße nimmt ab. Eine Erklärung für diese Beobachtung wäre das verstärkte Auftreten von *Resputtering* durch negativ geladene Sauerstoff-Ionen, welche die Schichtoberfläche beschädigen [197]. Dies ist auch in der Abnahme der Depositionsrate zu erkennen, welche in Abb. 7.21 aufgetragen ist. Mit sukzessiver Zugabe von O₂ zum Prozessgas sinkt kontinuierlich die Depositionsrate. Allerdings muss hier auch der Effekt berücksichtigt werden, dass für die Zerstäubung des Targets prozentual weniger Argon zur Verfügung steht. Interessant ist allerdings, dass die Rate nicht proportional mit zunehmenden Sauerstoff-Anteil abnimmt, d.h. entweder wird die Zerstäubung durch Argon effektiver oder andere Effekte wirken sich auf die Rate aus. Denkbar wären z.B. auch positiv geladene Sauerstoff-Ionen, welche zur Zerstäubung beitragen könnten. Allgemein suggerieren die Ergebnisse, dass bei den gewählten Depositionsparametern (Substrat-Target-Abstand d_{st} , Substrattemperatur T_{sub} , Prozessdruck p , Sputter-Leistung P) aus kristallographischer Sicht eine optimale Schichtqualität mit Sauerstoff-Anteilen von 10–20 % im Prozessgas erreicht werden kann. Zudem kann zumindest vermutet werden, dass sich die Orientierung der Schichten durch Zugabe von Sauerstoff zum Prozessgas ändern kann, was auf veränderte Oberflächenenergien der verschiedenen SrTiO₃-Oberflächen deutet. Um diesen Effekt weiter zu untersuchen könnten Experimente auf amorphen Substraten durchgeführt werden.

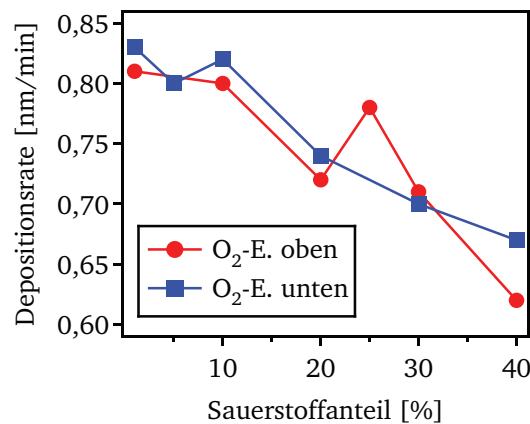


Abbildung 7.21: Gezeigt ist die Depositionsrate der Abscheidung der SrTiO₃-Schichten bei verschiedenen Sauerstoffanteilen im Prozessgas, welche aus der Schichtdickenmessung bestimmt wurden. Der Graph zeigt sowohl Werte für einen Sauerstoff-Einlass oberhalb des Targets sowie auf Höhe des Substrats (Einlass unten).

Vergleichbare Ergebnisse für die Abhängigkeit der Schichteigenschaften vom Sauerstoffanteil im Prozessgas werden in der Literatur berichtet. KUMAR *et al.* [198] zeigen für Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃, dass das Ar/O₂-Verhältnis während der Deposition die Ausbildung verschiedener Orientierungen beeinflussen kann. Mit reinem Argon hergestellte Schichten sind tendenziell polykristallin und (100)- und (110)-orientiert. Durch Zugabe von Sauerstoff (10 % und 30 %) zeigt sich eine (110)-Texturierung. Eine geringe Halbwertsbreite des BST(110)-Reflexes wird bei 10 % O₂ mit 0,23° erreicht und weist damit vergleichbare Werte zu dieser Arbeit auf. Steigende BST(110)-

Halbwertsbreiten für höhere Sauerstoff-Anteile im Prozessgas werden ebenfalls berichtet [199]. Auch hier scheint die optimale Schichtqualität bei 20 % O₂ erreicht zu werden. Deutliche Wechsel der Schichtorientierung werden von T_{SAI} besonders bei hohen O₂/Ar-Verhältnissen (50 % und 60 %) beobachtet [200]. In einer Arbeit an Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃-Schichten auf Pt(111) werden bei 0 % Sauerstoff (100)-orientierte Schichten abgeschieden, bei 50 % Sauerstoff hingegen sind die Schichten (111)-orientiert [201]. Bei allen genannten Publikationen muss erwähnt werden, dass sich die Variation der Prozessgaszusammensetzung teilweise dramatisch auf die Zusammensetzung der Schichten und damit auch auf deren dielektrischen Eigenschaften auswirkt. Dieser Einfluss wurde in dieser Arbeit ebenfalls beobachtet, wird aber separat diskutiert (siehe Kapitel 8 bzw. 9).

7.6 Zusammenfassung der strukturellen Untersuchungen

In diesem Kapitel wurden die strukturellen Eigenschaften der hergestellten BST-Schichten näher untersucht. Der Fokus lag dabei auf dem Einfluss der Depositionsparameter (Substrattemperatur, Substrat-Target-Abstand und Prozessgaszusammensetzung) auf die Struktur der Schichten. Daneben wurden erstmals Schichten im Materialsystem STO-BTO auf verschiedenen Platin-Substratorientierungen hergestellt und der Einfluss dieser Substrate eingehend untersucht.

Es konnte zunächst gezeigt werden, dass die Schichtdicke der BST-Schichten zuverlässig mit Hilfe der Ellipsometrie und Profilometrie bestimmt werden kann. Die angenommene Unsicherheit beträgt dabei ca. 10 % der gesamten Schichtdicke. Durch die Untersuchung von TEM-Lamellen konnten die zuvor gemessenen Werte bestätigt werden. Die Schichtdicke geht direkt proportional in die Berechnung der Permittivität ϵ_r ein.

Der Einfluss der Substrattemperatur T_{sub} auf die strukturellen Eigenschaften wurde durch eine Serie von Schichten untersucht, wobei T_{sub} sukzessive erhöht wurde. Ist die Substrattemperatur kleiner als 370 °C sind die hergestellten Schichten amorph. Darüber sind im Diffraktogramm erste Reflexe zu erkennen, woraus geschlossen werden kann, dass die Energie für die Kristallisation gerade ausreichend ist. Bei weiterer Erhöhung von T_{sub} können die BST-Schichten vollständig kristallisieren. In dieser Arbeit wurde daher eine Substrattemperatur von 650 °C als Standard für die hergestellten Proben verwendet. Ergänzend dazu wurden ein Vergleich der XP-Spektren einer vollständig kristallinen und amorphen BST-Schicht gezeigt. Für die amorphe Schicht ist eine deutliche Verbreiterung der Rumpfniveaumissionen zu erkennen, was eine ungeordnete Koordination der einzelnen Atome bestätigt.

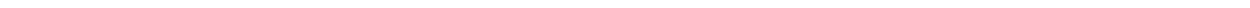
Der Einfluss der Substratorientierung wurde für sieben verschiedene Target-Zusammensetzungen, von reinem SrTiO₃ bis zu BaTiO₃, untersucht. Die Schichten wurden jeweils simultan bei gleichen Depositionsparametern auf den drei Substratorientierungen Pt(100), Pt(110) und Pt(111) abgeschieden. Für das Wachstum auf Pt(100) wurde allgemein eine polykristalline Struktur mit (100)-Vorzugsorientierung beobachtet. Deutliche Unterschiede für die verschiedenen Target-Zusammensetzungen konnten nicht ausgemacht werden. Lediglich die BTO-Schicht zeigt außer dem (100)-Reflex keine weiteren Reflexe, so dass hier unter Umständen eine starke Texturie-

rung oder sogar eine Epitaxie vorliegen könnte. In der Literatur wird epitaktisches Wachstum von BaTiO₃ auf Pt(100) berichtet [187]. Für das Wachstum der BST-Schichten auf Pt(110) zeigt sich hingegen ein anderes Bild. Hier wird ausschließlich (mit Ausnahme der BTO-Schicht) eine (110)-Texturierung beobachtet. Die Schichten auf Pt(111) sind dagegen wieder polykristallin, wenngleich auch hier eine (110)-Vorzugsorientierung zu erkennen ist. Diese Erkenntnisse deuten darauf hin, dass die BST(110)-Oberfläche bevorzugt gebildet wird und sie gegenüber der BST(100)- und BST(111)-Oberfläche eine geringere Oberflächenenergie aufweist. Wird der Schicht ein (110)-orientiertes Platin-Substrat angeboten, bildet sich eine deutliche (110)-Texturierung in der Schicht aus. Einzelne Experimente aus der Literatur deuten ebenfalls auf eine bevorzugte Bildung der (110)-Oberfläche [198,202].

Der Einfluss des Substrat-Target-Abstands d_{st} während der Deposition wurde am Beispiel von STO auf den drei Pt-Substratorientierungen näher untersucht. Dabei zeigen die Diffraktogramme keine signifikanten Unterschiede in Abhängigkeit des Depositionsabstands. Einzelne TEM-Untersuchungen deuten jedoch darauf hin, dass deutliche Änderungen der Mikrostruktur möglich sind. Ein klarer Trend einer Strukturänderung ist allerdings nicht zu erkennen.

Die Auswirkungen der Prozessgaszusammensetzung auf die Schichteigenschaften konnten zumindest qualitativ nachgewiesen werden. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass sich die kristalline Qualität der Schichten bei 10–20% O₂ im Prozessgas verbessert, was aus den reduzierten Halbwertsbreiten geschlossen wird. Wird der Sauerstoffpartialdruck weiter erhöht, erscheint ein *Resputtering*-Effekt möglich, welcher die Schichtqualität negativ beeinflussen könnte. Eine Änderung der Schichtorientierung mit erhöhtem Sauerstoffpartialdruck kann zwar beobachtet werden, jedoch sind hier weitere Experimente notwendig um den Effekt deutlicher nachzuweisen.

Ergänzend muss zu den Experimenten in diesem Abschnitt erwähnt werden, dass die chemische Zusammensetzung der hergestellten Schichten einen deutlichen Einfluss auf die strukturellen Eigenschaften haben kann. Dies wird auch durch die Beobachtung der erhöhten Gitterkonstante für alle hergestellten Schichten suggeriert. Die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung wird im folgenden Kapitel 8 detailliert beschrieben. Die strukturellen Untersuchungen aus den Abschnitten 7.3 und 7.4 dienen dabei als Grundlage für die weitere Untersuchung der Zusammensetzung. Zudem wurden aus allen Schichten dieser Experimentreihen Varaktoren hergestellt und charakterisiert. Diese Ergebnisse werden in Kapitel 9 vorgestellt und diskutiert.



8 Zusammensetzung von dünnen Schichten im System $\text{SrTiO}_3\text{-BaTiO}_3$

Das folgende Kapitel befasst sich mit den chemischen Eigenschaften der $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ -Dünnschichten. Der Fokus liegt dabei auf der Charakterisierung der dünnen Schichten mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie. Ergänzt werden diese Ergebnisse durch SIMS-Messungen und TEM-EDX-Messungen. Es wird eine Übersicht über die verschiedenen Einflüsse auf die Schichtzusammensetzung gegeben. Dabei dienen die folgenden Untersuchungen als Grundlage für das Verständnis des Zusammenhangs zwischen chemischen und dielektrischen Eigenschaften, was in Kapitel 9 vorgestellt wird.

8.1 Charakterisierung der Zusammensetzung durch XPS

Die chemische Charakterisierung für jede hergestellte dünne Schichten wurde mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie durchgeführt. Dabei wird darauf hingewiesen, dass mit XPS-Messungen Oberflächen-Zusammensetzungen bestimmt werden. Da die XPS-Charakterisierung aber unmittelbar nach der Schichtabscheidung, welche durch Schließen der Blende beendet wird, kann zunächst davon ausgegangen werden, dass die Oberflächen-Zusammensetzung dem Volumen entspricht. Allerdings ist es denkbar, dass beim Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur Veränderungen an der Oberfläche auftreten. Im Abschnitt 8.2 wird daher der Unterschied zwischen Oberflächen- und Volumen-Zusammensetzung untersucht.

Direkt nach der Schichtabscheidung wurden neben einem Übersichtsspektrum auch Detailspektren der Rumpfniveaumissionen (Ba $3d_{5/2}$, O 1s, Ti 2p, Sr 3d und Ba 4d) sowie des Valenzbandbereichs (Bindungsenergie -2 bis $+12$ eV) aufgenommen. Nach der Untergrundkorrektur der Spektren (siehe dazu auch Abschnitt 5.2 Photoelektronenspektroskopie) konnte anhand der integralen Intensitäten der gemessenen Rumpfniveaumissionen der Hauptkomponenten und unter der Berücksichtigung der Sensitivitätsfaktoren [136] die relativen Konzentrationen der obersten 5–10 nm bestimmt werden. Ebenfalls wurde die Bindungsenergien der Rumpfniveaus sowie die Lage des Valenzbandmaximums bestimmt.

In Abbildung 8.1 sind drei exemplarische XP-Übersichtsspektren einer reinen SrTiO_3 -Schicht, einer $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ -Schicht und einer reinen BaTiO_3 -Schicht dargestellt. Diese zeigen keine weiteren Emissionen als die der enthaltenen Elemente und deuten daher auf eine kontaminationsfreie Oberfläche. Zur Verdeutlichung der Variation der Schichtzusammensetzung sind XPS-Messungen der Rumpfniveaumissionen zweier $\text{Ba}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$ -Schichten auf zwei verschiedenen Platin-Substratorientierungen Pt(100) (hellgrün) und Pt(111) (gestrichelt) in Abb. 8.2 gezeigt. Da die absoluten Intensitäten der jeweiligen Emissionen stark von der Probenjustage vor der

Messung abhängen, wurden die Spektren zur besseren Vergleichbarkeit auf die Intensität der O 1s-Hauptemission (d.h. die Fläche unter der Emissionslinie) normiert. Dabei wird angenommen, dass die Sauerstoff-Gehalte der beiden Proben nicht stark voneinander abweichen. Es ist zu erkennen, dass die Intensitäten besonders für die Ti 2p-, Ba 3d_{5/2}- sowie Sr 3d-Emission stark voneinander abweichen. Diese Beobachtung lässt bereits darauf schließen, dass sich die chemische Oberflächen-Zusammensetzung beider Proben deutlich unterscheidet. Neben dem Unterschied der Intensitäten sind auch Unterschiede in den jeweiligen Bindungsenergien sowie in der Form der Emissionen zu erkennen. Die Untersuchung dieser elektronischen Oberflächeneigenschaften wird dabei getrennt im Anhang A dieser Arbeit betrachtet. An dieser Stelle bleibt der Fokus auf der chemischen Zusammensetzung, bzw. den relativen Element-Konzentrationen der Schichten.

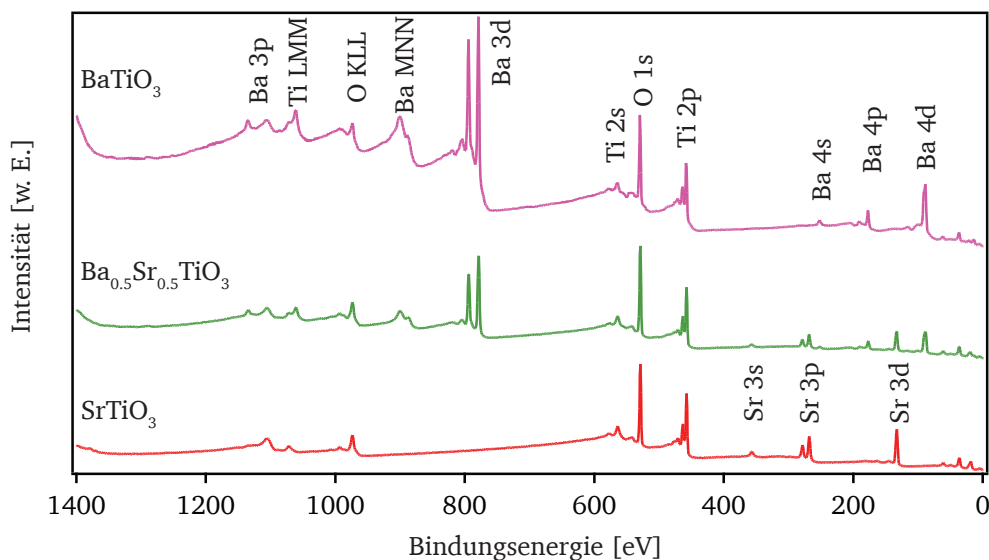


Abbildung 8.1: Exemplarische XP-Übersichtsspektren von je einer *in-situ* abgeschiedenen SrTiO₃-, Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃- und einer BaTiO₃-Schicht. Neben den Emissionen von Barium, Strontium, Titan und Sauerstoff sind keine weiteren Emissionen zu erkennen.

Da die größten Unterschiede in den Intensitäten für die Kationen-Rumpfniveaus beobachtet werden, wird in der Folge das Kationenverhältnis als Maß für die chemische Zusammensetzung verwendet. Gemäß der chemischen Formel für ein Perowskit-Gitter ABO₃ wird in dieser Arbeit häufig das B/A-Verhältnis verwendet, d.h. im Fall von Ba_xSr_{1-x}TiO₃ das Verhältnis von Titan (B-Platz) zu Barium plus Strontium (A-Platz). Bei einer ideal stöchiometrischen Probe beträgt das B/A-Verhältnis folglich eins. Im Fall der beiden Ba_{0,3}Sr_{0,7}TiO₃-Schichten (Abb. 8.2) wird für die Schicht auf Pt(100) ein B/A-Verhältnis von 1,21 berechnet, d.h. diese Schicht weist einen Titan-Überschuss oder eine Verarmung an Barium und Strontium auf. Die Schicht auf Pt(111) weist im Gegensatz dazu ein B/A-Verhältnis von 0,69 auf, diese Schicht ist also „titanarm“ bzw. zeigt einen Überschuss an Barium und Strontium. Es wird nochmal darauf hingewiesen, dass beide Proben simultan abgeschieden wurden. Das bedeutet beide Substrate wurden auf einem Probenträger montiert und unter das Target positioniert. Es wird daher keine Streuung der Parameter erwartet, da auch die Probenposition immer relativ den gleichen Abstand zur Mitte des Probenträgers aufweist. Einzig die Pt-Substratorientierung ist für die Proben unterschiedlich. In der Literatur wurden für

Magnetron-kathodenzerstäubte (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten bereits von der idealen Stöchiometrie abweichende Zusammensetzungen beobachtet [104, 188]. Die Kontrolle der Stöchiometrie durch die Depositionsparameter wird dabei allgemein als größte Herausforderung angesehen [2].

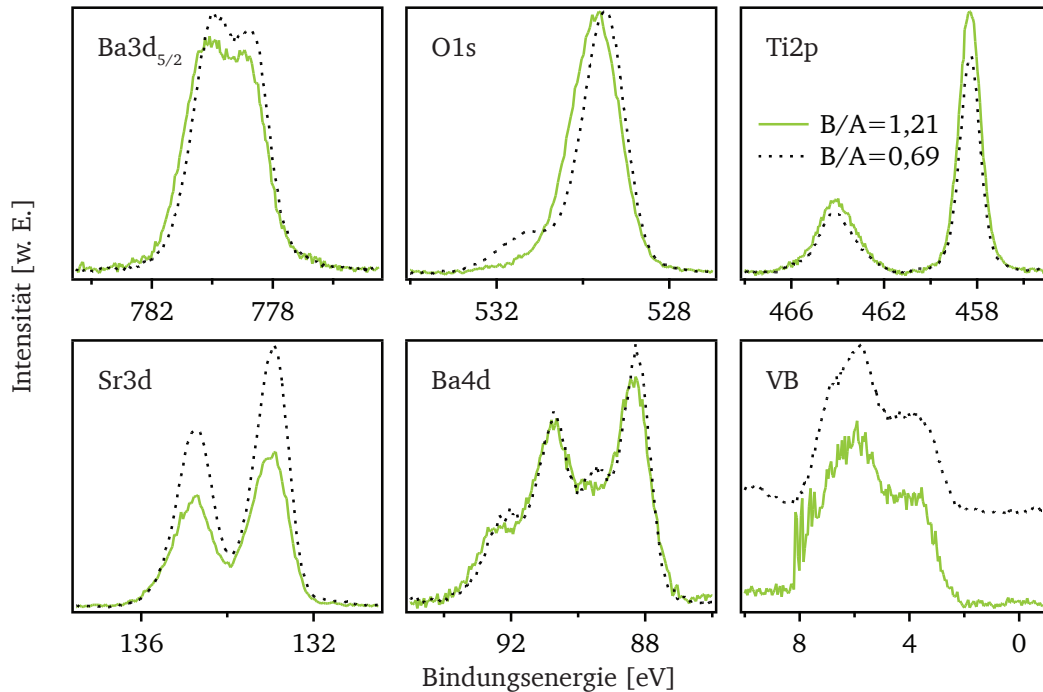


Abbildung 8.2: Gezeigt sind die XP-Spektren der BST-Rumpfemissionen für zwei Ba_{0,3}Sr_{0,7}TiO₃-Schichten auf Pt(100) (hellgrün) und Pt(111) (gestrichelt), welche simultan abgeschieden wurden. Die absolute Intensität der Spektren hängt dabei stark von der Probenjustage vor der Messung ab, daher wurden die Spektren zur besseren Vergleichbarkeit auf die O 1s-Emission normiert.

In den Arbeiten von SCHAFRANEK [14], LI [15] und BAYER [16] wurden bereits über 180 Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃-Proben hergestellt und analysiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden weitere 180 Proben im gesamten System SrTiO₃–BaTiO₃ angefertigt. Das Kationenverhältnis (bestimmt aus den XPS-Messungen) für alle Schichten ist dabei in Abhängigkeit der Target-Zusammensetzung in Abb. 8.3 aufgetragen. Für diese Auftragung wurden nur Schichten verwendet, welche bei einer Substrattemperatur von $T_{\text{sub}} = 650^\circ\text{C}$ und einer Sputterleistung von 50 W RF abgeschieden wurden. Lediglich der Depositionsabstand d_{st} , der Prozessdruck p sowie die Gaszusammensetzung wurden variiert. Die Unterscheidung der Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃-Schichten nach den zwei verwendeten Targets BST_{LO} und BST_{HI} wird im Folgenden noch weiter erläutert.

In Abbildung 8.3 ist zu erkennen, dass ein Großteil der Schichten ein B/A-Verhältnis im Bereich von 1,2–1,6 aufweist, diese Schichten haben demnach einen Titan-Überschuss von 20–60%. Ein weiterer Teil der Proben zeigt ein B/A-Verhältnis von 0,7–1,0 und demnach laut XPS-Zusammensetzung eine Verarmung an Titan, beziehungsweise einen Überschuss an Barium und Strontium. Nur 6,4% aller hergestellten Proben zeigen ein B/A-Verhältnis im Bereich von 1,0–1,2. Besonders auffällig ist diese bimodale Verteilung für die STO-Schichten, doch auch für die anderen Target-Zusammensetzungen kann diese Verteilung beobachtet werden.

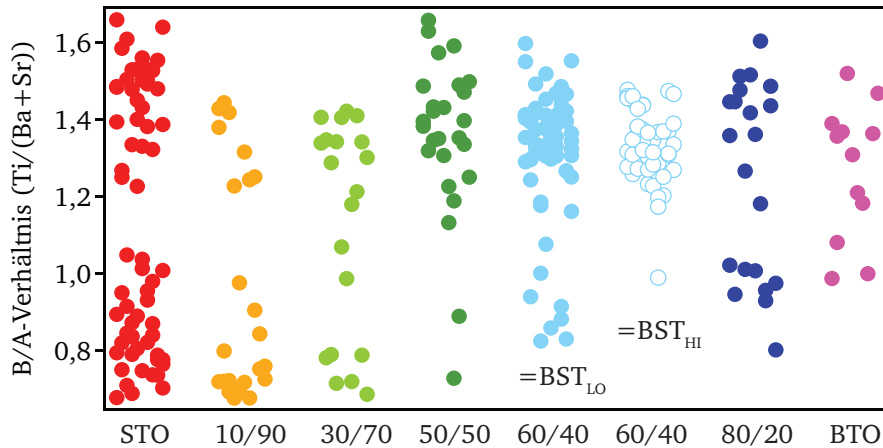


Abbildung 8.3: Aufgetragen ist das Kationenverhältnis des B-Platzes im Perowskit-Gitter (Titan) zum A-Platz (Barium und Strontium) über den verschiedenen nominellen Target-Zusammensetzungen im System $\text{SrTiO}_3\text{-BaTiO}_3$ (bei der Abscheidung wurden nur Depositionsabstand d_{st} , Druck p und die Gaszusammensetzung variiert, die Leistung P von 50 W und die Substrattemperatur T_{sub} von 650°C wurden nicht verändert). Das B/A Verhältnis wurde per XPS bestimmt. Es lassen sich zwei deutlich separierte Regionen erkennen, eine „titanreiche“ Region mit einem B/A Verhältnis von 1,2–1,6 und eine titanarme, „stöchiometrische“ Region mit einem B/A-Verhältnis von 0,7–1,0. Nur 6,4 % von 359 hergestellten Proben zeigen ein Kationenverhältnis im Übergangsbereich von 1,0–1,2.

Die Anzahl der, im Folgenden als „titanreich“ ($B/A > 1,2$) und „stöchiometrisch“ ($B/A < 1,0$) bezeichneten Schichten allein stellt allerdings kein Indiz für eine Tendenz für die bevorzugte Ausbildung von nicht-stöchiometrischen Schichten in Abhängigkeit von der Target-Zusammensetzung dar. Für die $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ -Schicht zum Beispiel wurden nur zwei „stöchiometrische“ Schichten hergestellt. Für diese Auftragung muss berücksichtigt werden, dass die Prozessparameter wie Depositionsabstand d_{st} , Druck p und die Gaszusammensetzung nicht vollständig systematisch für alle Target-Zusammensetzungen variiert wurden. Die in dieser Arbeit durchgeführten systematischen Variationen dieser Prozessparameter werden im Folgenden einzeln dargestellt und diskutiert, um die möglichen Auswirkungen auf die Schichtzusammensetzung aufzuzeigen.

Bei der Einteilung der Schichten in stöchiometrisch und titanreich muss beachtet werden, dass diese Einteilung auf der Charakterisierung der Oberflächenzusammensetzung (mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie) basiert. Da die Schichten jedoch eine durchschnittliche Schichtdicke von 250–350 nm aufweisen, wird die Volumenzusammensetzung ebenfalls mittels TEM-EDS untersucht. Diese Untersuchung wird im Abschnitt 8.2 gezeigt. Für alle Target-Zusammensetzungen werden sowohl titanreiche als auch stöchiometrische Schichten beobachtet. Der höchste beobachtete Titan-Überschuss beträgt 65 %, die größte Verarmung an Titan beträgt 31 %. Aus Abb. 8.3 kann nicht auf eine Ursache für die unterschiedlichen B/A-Verhältnisse gefolgert werden.

Um das Verständnis für diese ersten Beobachtungen zu erweitern, wurden detaillierte Untersuchungen durchgeführt, die im Folgenden beschrieben werden. Der Fokus liegt dabei zum Einen auf der Frage, wie die Nicht-Stöchiometrie in BST-Dünnschichten entstehen kann und ob eine Systematik für das Auftreten zu erkennen ist. Zum Anderen werden die Auswirkungen der Variation der Depositionsparameter auf die chemische Zusammensetzung der BST-Schichten untersucht.

Diese Untersuchungen sollen helfen in Zukunft gezielt Schichteigenschaften wie die Zusammensetzung einzustellen und damit direkt die dielektrischen Eigenschaften zu verändern.

8.2 Vergleich der Volumen- und Oberflächenzusammensetzungen

Zum Großteil werden in dieser Arbeit Zusammensetzungen der Oberflächen der hergestellten Schichten bestimmt. Diese Zusammensetzungen werden aus XP-Spektren erhalten, wobei die Informationstiefe im Bereich von 5–10 nm liegt. Informationen über die Zusammensetzung des Schichtvolumens sind mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie allerdings nur begrenzt verfügbar. Eine Möglichkeit auch tiefer liegende Regionen einer Schicht zu analysieren bietet das Sputter-Tiefenprofil. Dabei werden Schichtatome durch Argon-Ionenbeschuss abgetragen und die Stöchiometrie über eine Messung der Rumpfniveaumissionen bestimmt. Allerdings muss beachtet werden, dass durch den Beschuss hochenergetischer Ionen die Probe verändert werden kann. Bei Verbindungen kann es zu einem präferentiellen Abtrag einer Atomspezies kommen, bei Oxiden zu meist leichte Sauerstoff-Atome, so dass sich sowohl Konzentration als auch chemische Informationen durch den Ionenbeschuss ändern können. Neben dem präferentiellen Sputtern kann es zu einer Atomdurchmischung und Implantation, Segregation und Diffusion sowie Sputter-induzierten Topographie-Effekten kommen. Zudem kann durch den Energieeintrag der Argon-Ionen die Oberfläche amorphisiert werden. Diese Effekte werden in der Veröffentlichung von BRIGGS und SEAH erläutert und diskutiert [203]. Für $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ konnte gezeigt werden, dass der Argon-Beschuss zu beträchtlichen Messartefakten aufgrund von präferentiellem Sputtern führt [204]. Alle diese Faktoren können somit die Zusammensetzungen besonders bei Oxiden beeinflussen, weshalb in dieser Arbeit keine Sputter-Tiefenprofile durchgeführt wurden.

Eine alternative Methode zur Bestimmung der Volumenzusammensetzung ist die ortsaufgelöste energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*), die für eine erhöhte laterale Auflösung an TEM-Lamellen (speziell präparierte dünne Schichtstreifen für die Messung im Transmissionselektronenmikroskop) durchgeführt werden kann. Zur Bestimmung der Stöchiometrie im Volumen der Schichten wurden zwei SrTiO_3 -Schichten mit stark unterschiedlichem Titan-Gehalt ($\text{Ti/Sr} = 1,50$ und $0,75$ laut XPS) verwendet. Beide Schichten wurden für EDX-Messungen in einem Transmissionselektronenmikroskop vorbereitet, d. h. es wurden Querschnitte präpariert. Die Messung wurde an einem LINK ISIS 300 energiedispersivem Röntgenspektrometer mit Si-Li Detektor durchgeführt. Zur Überprüfung der Messung wurde zudem ein SrTiO_3 -Einkristall mit EDX untersucht. Für den SrTiO_3 -Einkristall wurde ein Ti/Sr -Verhältnis von $1,01$ gemessen, wobei beachtet werden muss, dass die Standardabweichung für diesen Fall mit $0,08$ vergleichsweise hoch war, was die Messgenauigkeit für das relative Kationenverhältnis widerspiegelt. An beiden Proben wurden jeweils mehrere Messungen in verschiedenen „Tiefen“ (entlang der Probennormalen) der Schichten durchgeführt, die laterale Auflösung ist in Kombination mit einem TEM aufgrund der geringen Dicke des Probenquerschnitts sehr hoch, so dass von einer untersuchten kreisförmigen Fläche mit einem Durchmesser von ca. 5 nm ausgegangen werden kann. Eine TEM-Hellfeld-Abbildung der jeweiligen Lamellen mit den eingezeichneten EDX-Messpunkten ist in Abb. 8.4 gezeigt.

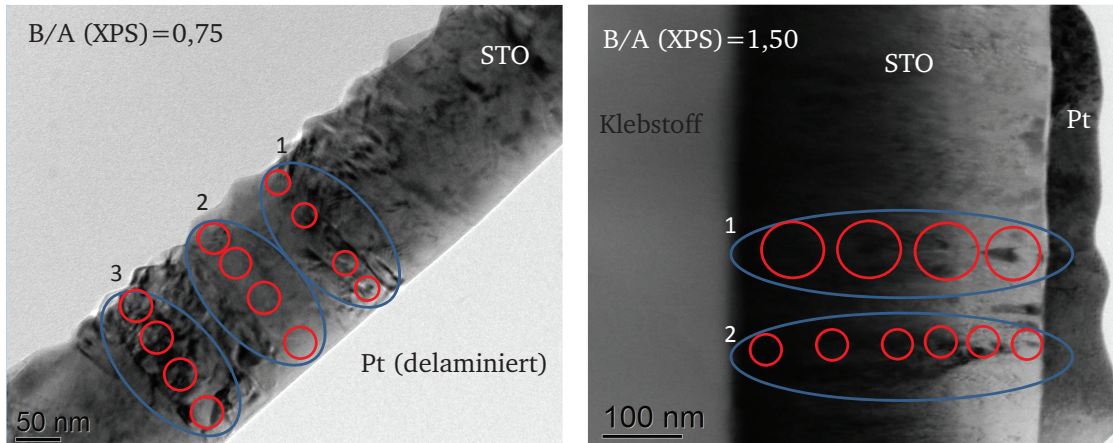


Abbildung 8.4: Gezeigt sind die zwei präparierten TEM-Lamellen für die EDX-Messungen. Die jeweiligen orts aufgelösten Messstellen sind eingezeichnet. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 8.5 aufgetragen gegenüber dem Abstand der Pt-Elektrode. Die stöchiometrische Schicht ($B/A(XPS)=0,75$) ist während der Präparation von der unteren Elektrode delaminiert, die entsprechende Seite ist aber markiert.

Die Ergebnisse beider EDX-Messungen sind in Abb. 8.5 in Abhängigkeit des Abstands zum Platin-Substrat dargestellt. Die titanreiche Schicht weist nur geringe Schwankungen um den Mittelwert von 1,19 über die gesamte Schichtdicke auf. Die, laut XPS, an Titan verarmte Probe zeigt hingegen stärkere Variationen des Kationenverhältnisses rund um den Mittelwert von 1,00. Einzelne Messpunkte deuten für beide Schichten zwar auf einen Titan-Überschuss an der Probenoberfläche, für einen eindeutigen Trend ist die Anzahl der Proben und Messpunkte allerdings zu gering. Im Vergleich zu den Oberflächen-Stöchiometrien, welche mit der Photoelektronenspektroskopie ermittelt wurden, ergeben sich für die EDX-Stöchiometrien deutliche Abweichungen. Für die titanreiche Schicht wird immer noch ein Überschuss an Titan von rund 20 % festgestellt, der allerdings deutlich niedriger liegt als der Titan-Überschuss an der Probenoberfläche von 50 %, welcher aus der XPS-Messung bestimmt wurde. Im Fall der titanarmen Oberflächen-Schicht zeigen die EDX-Messungen ein ausgeglichenes Ti/Sr-Verhältnis für das Volumen, so dass diese Schicht als stöchiometrisch bezeichnet werden kann. Allerdings sind auch hier die starken Abweichungen der Messung zu beachten, d.h. es werden lokal sowohl Überschüsse an Titan und Strontium beobachtet. Diese lokalen Abweichungen wurden allerdings auch für die Messung des $SrTiO_3$ -Einkristalls beobachtet, so dass diese Schwankungen auch durch die hohe Standardabweichung zu erklären sind. Ähnliche Beobachtungen bezüglich der Unterschiede von Oberflächenzusammensetzung und Volumenzusammensetzung wurden von SCHAFRANEK gemacht [14]. Dort wurde gezeigt, dass XPS-Messungen der Oberflächenzusammensetzung titanreicher Schichten höhere Werte liefern als die volumenempfindliche Rutherford-Rückstreuung (RBS, engl. *Rutherford Backscattering Spectrometry*). Auch hier wurden ebenfalls für an der Oberfläche titanarme Schichten erhöhte Titan-Gehalte im Volumen gemessen. Ausgehend von diesen Erkenntnissen und den hier gezeigten TEM-EDX-Messungen ist eine generelle Überschätzung des Titan-Gehalts in den XPS-Messungen unwahrscheinlich. Denkbar sind allerdings auch Abweichungen in den Empfindlichkeitsfaktoren ASF , welche für die Berechnung der Oberflächenzusammensetzung verwendet werden, wobei dies

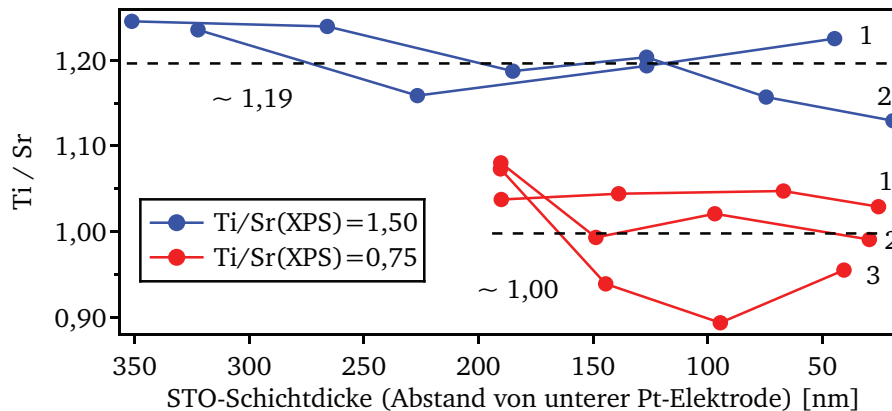


Abbildung 8.5: Gezeigt ist das Kationenverhältnis Ti/Sr, welches aus den TEM-EDX Messungen bestimmt wurde. Die Messpunkte sind dabei im Abstand zur unteren Elektrode angegeben, zudem sind diese Messpunkte in Abb. 8.4 eingezeichnet. Gestrichelt ist der Mittelwert für das Kationenverhältnis angegeben.

die relativen Unterschiede nicht betrifft. Vielmehr scheint die absolute Variation des Kationenverhältnisses zwischen den Proben im Volumen deutlich geringer zu sein als dies an der Oberfläche beobachtet wird. Unklar ist weiterhin, ob der Bereich des B/A-Verhältnisses (bestimmt aus den XPS-Messungen) von 1,0 bis 1,2 an der Probenoberfläche mit der Variation der Depositionsparameter nicht erreicht werden kann.

Der Vergleich der Messungen von Volumen- und Oberflächenzusammensetzung zeigt jedenfalls, dass es naheliegend ist, die Schichten in „titanreich“ ($B/A(XPS) = 1,2 - 1,6$) und „stöchiometrisch“ ($B/A(XPS) = 0,7 - 1,0$) zu unterteilen. Es sei jedoch nochmals betont, dass nicht von einer homogenen Zusammensetzung entlang der Schichtnormalen ausgegangen werden kann.

8.3 Abhängigkeit der Zusammensetzung von den Depositionsparametern

Bei der Magnetron-Kathodenzerstäubung besteht die größte Herausforderung darin die Prozessparameter so genau zu steuern, dass die gewünschte Schichtzusammensetzung erhalten wird, welche oft von der Target-Zusammensetzung abweichen kann [2]. Daher ist die Kenntnis der verschiedenen möglichen Einflüsse unerlässlich. Diese werden dabei im Folgenden einzeln beschrieben. Im ersten Abschnitt 8.3.1 wird der Einfluss des Targets untersucht. Der Hauptteil besteht in der Untersuchung des Depositionsabstands (8.3.2). Daneben werden noch die Einflüsse von Substrattemperatur (8.3.3) und Prozessgaszusammensetzung (8.3.4) untersucht. Den Abschluss bilden die Untersuchungen zum Einfluss der Substratorientierung (8.3.5).

8.3.1 Abhängigkeit vom Target

In diesem Abschnitt wird der Unterschied der verschiedenen Targets qualitativ betrachtet. Eine Variation des Targets wurde lediglich für die Zusammensetzung $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ durchgeführt. Aus-

gangspunkt für diese Experimente war die Beobachtung systematisch unterschiedlicher Bindungsenergien (Valenzbandmaxima $E_F - E_{\text{VBM}}$) für die gleiche nominelle Target-Zusammensetzung.

Zur Beurteilung der elektrischen Eigenschaften stellt der Abstand des Valenzbandmaximums E_{VBM} zu Fermienergie E_F eine wichtige Größe dar. Aus dem Kenntnis dieses Abstandes kann auf die Anzahl der Ladungsträger, welche zum Ladungstransport beitragen, geschlossen werden. Dabei ist die energetische Lage des Fermienergie abhängig von den Kontakteigenschaften zum verwendeten Substratmaterial. Die Übersicht in Abb. 8.6 zeigt die mittels XPS bestimmten Werte für $E_F - E_{\text{VBM}}$ für die in dieser Arbeit verwendeten Target-Zusammensetzungen, wobei nur Schichten auf Platin-Substraten für diese Übersicht berücksichtigt wurden. Für ein nominelles Ba/Sr-Verhältnis im Target von 60:40 wurden in dieser Arbeit Targets zweier verschiedener Hersteller verwendet. Die Targets des Herstellers Mateck („BST3“ und „BST11“) sind in Abb. 8.6 mit offenen Kreisen markiert und werden entsprechend der hohen Lage des Fermienergie von $E_F - E_{\text{VBM}} = 2,5 - 2,9$ eV oberhalb des Valenzbandmaximums als BST_{HI} bezeichnet. Im Gegensatz dazu sind für $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Schichten, die mit einem Target der Firma Kurt J. Lesker hergestellt wurden, tendenziell niedrigere Abstände von Fermienergie zu Valenzbandmaximum von $E_F - E_{\text{VBM}} = 2,2 - 2,7$ eV zu beobachten. Schichten, welche mit diesem Target hergestellt wurden, werden daher als BST_{LO} bezeichnet. Auf die Unterschiede wird im weiteren Verlauf eingegangen.

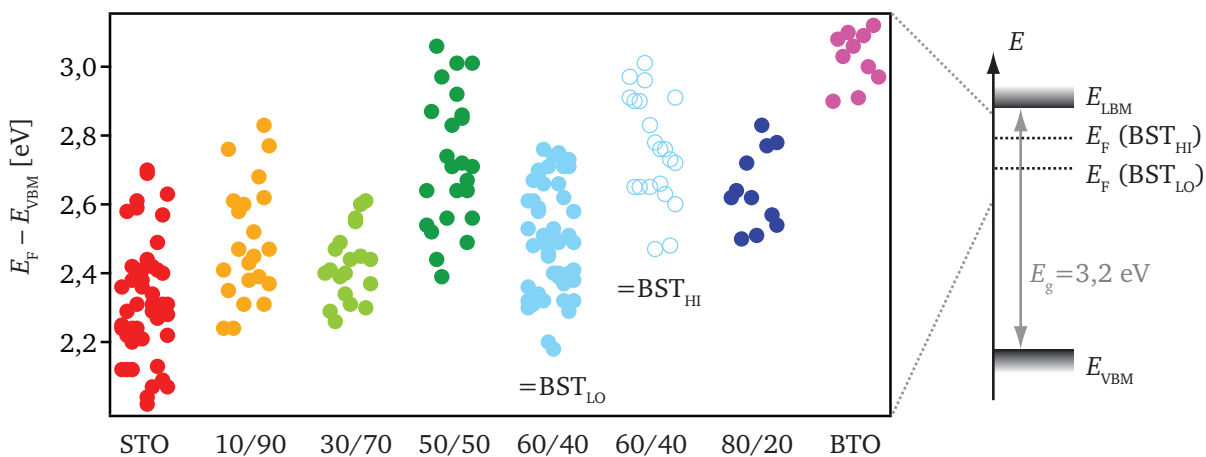


Abbildung 8.6: Übersicht der energetischen Positionen des Fermienergie E_F in Bezug auf das Valenzbandmaximum E_{VBM} der BST-Dünnschichten für alle in dieser Arbeit verwendeten Target-Zusammensetzungen. Gezeigt sind ausschließlich Schichten, welche auf Platin abgeschieden wurden. Zur Herstellung der $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Schichten wurden verschiedene Targets verwendet, die sich in ihrer Reinheit stark unterscheiden und daher im Folgenden als BST_{HI} und BST_{LO} bezeichnet werden.

Die Lage des Fermienergie E_F in Bezug auf das Valenzbandmaximum wurde im gesamten Dünnschicht-System STO–BTO innerhalb eines breiten Bereiches von 2,1–3,1 eV gefunden (siehe Abb. 8.6). Obwohl nominell undotiert weisen alle Dünnschichten eine intrinsische n-Dotierung auf, was den elektronenleitenden Charakter der BST-Schichten repräsentiert. Für verschiedene Targetzusammensetzungen sind deutliche Abweichungen von $E_F - E_{\text{VBM}}$ zu beobachten. Für reines Strontiumtitanat werden Werte von 2,1–2,7 eV gemessen, für Bariumtitanat hingegen 2,9–3,1 eV. Dabei variiert nicht nur die absolute energetische Lage des Fermienergie sondern auch die Streu-

ung der Messwerte. Es ist eine Tendenz zu höheren Fermi-niveaus mit steigendem Barium-Gehalt zu erkennen.

In der Arbeit von SCHAFRANEK wurde ein Zusammenhang zwischen $E_F - E_{VBM}$ und dem Depositionsabstand d_{st} , beziehungsweise der Depositionsrate beobachtet [14]. Diese Beobachtung kann in dieser Arbeit allerdings nicht reproduziert werden, ein Zusammenhang zwischen Depositionsrate oder Stöchiometrie ist nicht eindeutig zu erkennen. Einflüsse der Depositionsparameter auf die Lage des Fermi-niveaus können jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden, so dass die Streuung der Messwerte in Abb. 8.6 nicht allein durch z.B. Targetinhomogenitäten, wie z.B. verschiedene Oxidationszustände des Targets oder ein inhomogener Abtrag des Targets erklärt werden können. Dennoch zeigen die geringen Variationen von $E_F - E_{VBM}$ für $Ba_{0,3}Sr_{0,7}TiO_3$, $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ und $BaTiO_3$ von ca. 0,2–0,3 eV, dass Inhomogenitäten des Targets durchaus als Grund für stärkere Schwankungen des Fermi-niveaus in Frage kommen.

Die deutlichen Unterschiede zwischen verschiedenen Targets der nominell gleichen Zusammensetzung sind für $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ -Schichten sehr deutlich zu erkennen. Die BST_{LO} -Schichten zeigen dabei Werte für $E_F - E_{VBM}$ von 2,2–2,7 eV. Für ein mit 0,2 Gew. % Eisendotiertes $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ -Target wurden vergleichbare Werte von 2,1–2,6 eV beobachtet [16]. Diese Schichten zeigen demnach trotz einer Akzeptor-Dotierung kein signifikant niedrigeres Fermi-niveau als nominell undotierte BST_{LO} -Schichten. Diese Beobachtungen lassen einen Zusammenhang zwischen der Lage des Fermi-niveaus und der Verunreinigung vermuten. Um diese Vermutung genauer zu untersuchen werden oberflächennahe SIMS-Messungen (engl. *secondary ion mass spectrometry*, Sekundärionen-Massenspektrometrie) an je einer BST_{HI} und BST_{LO} -Schicht durchgeführt. Zur Messung wurden O_2^+ -Primärionen mit einer kinetischen Energie von 12,55 keV verwendet. Der Durchmesser des Primärstrahls betrug dabei $30 \mu m$ und die Rastergröße $(250 \cdot 250) \mu m^2$. Die Massenauflösung betrug bei dieser Messung $\Delta m = m/300$. Die Verweilzeit pro Messpunkt wurde auf 0,1 s gesetzt, die untere Detektionsgrenze für die Zählrate lag demnach bei 10 Zählereignissen pro Sekunde.

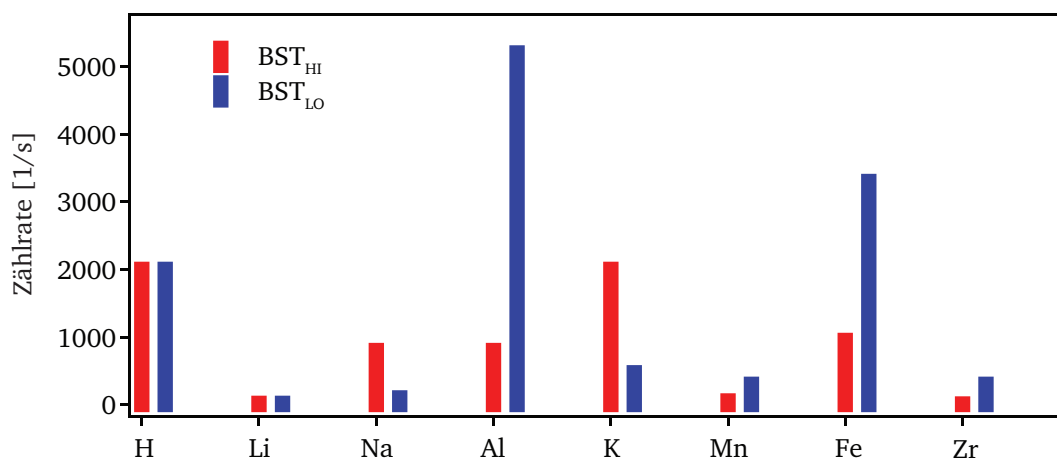


Abbildung 8.7: Vergleich der SIMS-Messungen der nachgewiesenen Fremdatome für zwei verschiedene $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ -Schichten, welche mit zwei verschiedenen Targets BST_{HI} (Hersteller Mateck) und BST_{LO} (Hersteller Kurt J. Lesker) hergestellt wurden.

Für die Hauptkomponenten Barium, Strontium, Titan und Sauerstoff ergeben die SIMS-Messungen nur sehr geringe Abweichungen. Eine Berechnung des B/A-Verhältnisses ist aufgrund möglicher Matrix-Effekte ohne die Verwendung eines Standards nicht möglich. Daher können keine absoluten Konzentrationen angegeben werden sondern nur eine Zählrate, ein relativer Vergleich für Schichten aus verschiedenen Targets bleibt dennoch möglich. Neben den Hauptelementen wurden mehrere Fremdatome identifiziert (siehe Abb. 8.7). Im Vergleich zeigt die BST_{LO} -Schicht einen höheren Anteil an Aluminium, Mangan, Eisen und Zirkonium. Die BST_{HI} -Schicht hingegen weist höhere Anteile an Natrium und Kalium auf.

Dabei besetzen Eisen [56–58] und Aluminium [59] den B-Platz im Perowskit-Gitter und führen zu Akzeptorzuständen. Bei Mangan ist bisher unklar, welchen Platz das Element im Gitter besetzen kann, ein Teil der Literatur ordnet Mangan als einen Akzeptor auf dem B-Platz ein [56, 205, 206] wohingegen auch von einer Besetzung des A-Platzes als Donator berichtet wird [207]. Die Akzeptorzustände scheinen daher eine naheliegende Ursache für die niedrigere Lage des Fermi-niveaus in BST_{LO} -Schichten im Vergleich zu BST_{HI} -Schichten zu sein. Allerdings ist dabei zu beachten, dass für BST_{HI} -Schichten höhere Anteile an Natrium und Kalium gemessen werden, welche beide als Dotant für den A-Platz gelten und demnach auch zu Akzeptorzuständen führen sollten [208, 209]. Dies stände im Widerspruch zu den gemessenen Lagen des Fermi-niveaus. Aus den SIMS-Messungen können jedoch keine absoluten Konzentrationen berechnet werden, so dass keine Aussagen über die relativen Unterschiede der Fremdatomdichte für Schichten beider Targetmaterialien getroffen werden können. Der Vergleich der Fermi-niveaus mit intentionell 0,2 Gew. % Eisen-dotierten BST -Schichten legt jedoch die Vermutung nahe, dass die Verunreinigungen der BST_{LO} -Schicht in einer vergleichbaren Größenordnung liegt [16]. Diese Erkenntnis muss bei der Betrachtung der Ergebnisse dieser Arbeit, in welcher viele verschiedene Targetzusammensetzungen verwendet wurden, beachtet werden.

Die aus XPS bestimmten Werte in Abb. 8.6 für $E_F - E_{VBM}$ gelten jeweils nur für ein Target und können für Targets mit nominell gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Reinheit deutlich voneinander abweichen. Eine Kontamination der Schichten durch die Depositionskammer kann dabei ausgeschlossen werden, so dass davon auszugehen ist, dass die Fremdatome durch den Herstellungsprozess in das Target gelangen. Dadurch ergeben sich für jedes Target und jede Charge einzigartige Eigenschaften, welche sich negativ auf die Reproduzierbarkeit und Kontrolle der Schichteigenschaften auswirken. Die Reinheit der kommerziell erhältlichen Targets für BST ist dabei nie höher als 99,9%, wobei für $SrTiO_3$ vereinzelt eine höhere Reinheit von 99,99% erhältlich ist. Dennoch sind diese Reinheiten immer unterhalb üblicher Dotierkonzentrationen, so dass Verunreinigungen auch für andere Targetzusammensetzungen anzunehmen sind. Aufgrund des hohen Zeitaufwands waren nur wenige SIMS-Messungen im Rahmen dieser Arbeit möglich. Eine genauere Einordnung der Fremdatomdichte der hergestellten Schichten wäre durch die Verwendung von gezielt dotierten Targets und einer gleichzeitigen Kontrolle durch SIMS-Messungen möglich. In der Arbeit von BAYER [16] konnte bereits gezeigt werden, dass die unbeabsichtigte Dotierung eine wichtige Rolle für die elektrischen und dielektrischen Eigenschaften spielt.

8.3.2 Abhängigkeit vom Depositionsabstand

Für die Magnetron-Kathodenzerstäubung gibt es neben Sputter-Leistung, Prozessgaszusammensetzung und Substrattemperatur vor allem zwei entscheidende Depositionsparameter: den Prozessdruck p sowie den Target-Substrat Abstand d_{st} . Über beide Parameter kann die Depositionsrate entscheidend beeinflusst werden [210]. In dieser Arbeit wurden die Sputter-Leistung sowie der Prozessdruck nicht weiter variiert. Der Einfluss der Substrattemperatur auf die strukturellen Eigenschaften wurde bereits gezeigt (siehe Kapitel 7.3.1), der Einfluss auf die Schicht-Stöchiometrie wird ebenfalls separat betrachtet (siehe Abschnitt 8.3.3).

Wird in der Prozesskammer der Gesamtdruck erhöht, so sinkt die Depositionsrate, da die zerstäubten Partikel häufiger mit den Gasatomen kollidieren und so mit einer geringeren Wahrscheinlichkeit auf dem Substrat kondensieren. Einen ähnlichen Effekt hat die Erhöhung des Abstands zwischen Substrat und Target, die zerstäubten Partikel müssen einen längeren Weg zum Substrat zurücklegen wodurch die Streuwahrscheinlichkeit steigt. In dieser Arbeit wurde hauptsächlich über die Veränderung dieses Abstandes die Depositionsrate variiert. Es konnte bereits gezeigt werden, dass die Rate quadratisch mit dem Abstand abnimmt (vgl. Abb. 7.11). So fällt z.B. für SrTiO_3 die Depositionsrate von ca. 6 nm/min bei einem Substrat-Target-Abstand von $d_{st} = 5$ cm auf 0,9 nm/min bei einem verdoppelten Abstand von 10 cm.

Um die Abhängigkeit der Schicht-Stöchiometrie vom Depositionsabstand (bzw. der Depositionsrate) zu verdeutlichen wurde das B/A-Verhältnis über der jeweiligen Depositionsrate aufgetragen (siehe Abb. 8.8). Die Auftragung ist außerdem farblich sortiert nach Target-Zusammensetzung. Es wurden nur Schichten dargestellt, welche bei 650 °C, 50 W RF und 4 Pa abgeschieden wurden.

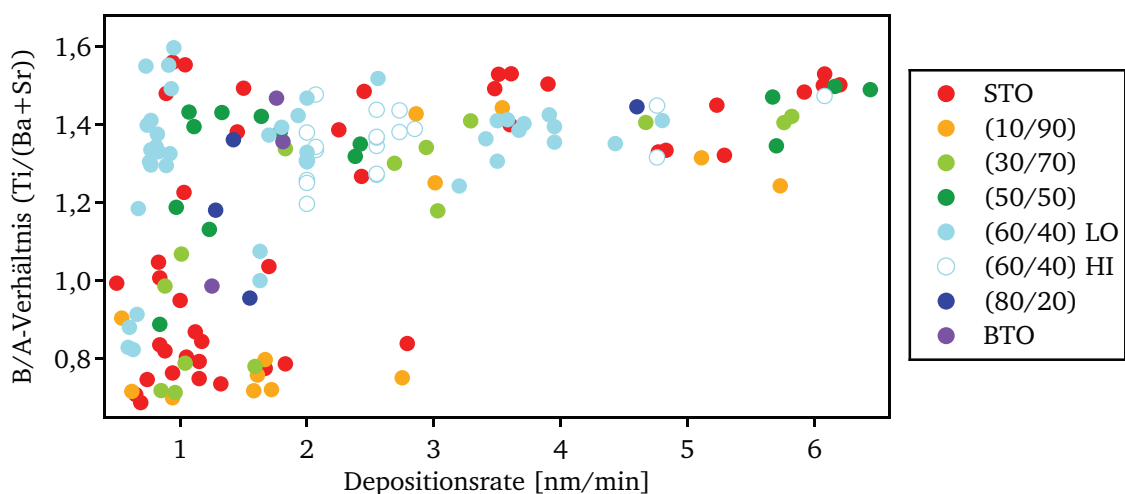


Abbildung 8.8: Dargestellt ist das B/A-Verhältnis in Abhängigkeit der Depositionsrate. Die Depositionsrate wurde für jede Schicht nach Messung der Schichtdicke berechnet. Die Unsicherheit bei der Schichtdickenmessung beträgt ca. 10% und ist demnach auch bei der Depositionsrate anzunehmen. Der Fehler, der sich aus der Bestimmung der Depositionsdauer ergibt, ist vernachlässigbar.

Es ist zu erkennen, dass für Depositionsraten größer als 2 nm/min praktisch nur noch titanreiche Schichten gemessen werden. Lediglich zwei Proben bilden die Ausnahme und sind auch bei ca. 2,8 nm/min noch stöchiometrisch. Für niedrige Depositionsraten < 2 nm/min werden sowohl titanreiche als auch stöchiometrische Schichten beobachtet. Ein klarer, scharfer Übergang kann aus dieser Auftragung aber nicht erkannt werden. Festgehalten werden kann, dass sich eine Variation des Substrat-Target Abstands d_{st} im Bereich von 8–10 cm (bei den gewählten übrigen Depositionsparametern entspricht dies einer Depositionsrate von 0,6–2,0 nm/min) für alle Target-Zusammensetzungen sehr stark auf die Zusammensetzung der Schicht auswirkt.

Eine alternative Methode der Darstellung der Abhängigkeit der Schichtzusammensetzung vom Depositionsabstand d_{st} ist in Abb. 8.9 gezeigt. Für diese systematischen Experimente wurden für die jeweiligen Target-Zusammensetzungen jeweils fünf Proben im Bereich von 5–10 cm Target-Substrat Abstand hergestellt. Die übrigen Depositionsparameter wurden nicht verändert. Aus der Abbildung ist zu entnehmen, dass Schichten bei $d_{st} = 5$ cm immer titanreich sind, hier ist die Depositionsrate hoch. Mit steigendem Abstand zwischen Target und Substrat werden erste stöchiometrische Schichten bei 6,3 cm beobachtet (STO und $Ba_{0,1}Sr_{0,9}TiO_3$ auf platinieren Si-Wafern). In der Abbildung ist zudem das Substrat für die einzelnen Schichten mit angegeben. Obwohl in allen Fällen Platin die untere Elektrode bildet, sind doch Unterschiede für verschiedene Substrat-Typen (d.h. platinierter Si-Wafer oder Platin auf $Al_2O_3(0001)$) zu erkennen. Die Beschaffenheit des Substrats scheint also auch einen Einfluss auf die Schicht-Zusammensetzung zu haben. Weiter ist in Abb. 8.9 zu erkennen, dass die Tendenz stöchiometrische Schichten auszubilden stark von der Target-Zusammensetzung abhängt und für einen steigenden Bariumgehalt eher sinkt. Es ist zudem auffällig, dass für Schichten von Targets, welche tendenziell ein höheres Fermi-Niveau $E_F - E_{VBM}$ zeigen (vgl. Abb. 8.6, $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$, BST_{HI} und $BaTiO_3$), eher weniger stöchiometrische Schichten beobachtet werden.

Ob die energetische Lage des Fermi-Niveaus in Bezug auf die Valenzbandkante in unmittelbarem Zusammenhang mit der Schichtzusammensetzung steht, wird im Folgenden näher untersucht. Dafür wird $E_F - E_{VBM}$ für jede Schicht über dem B/A-Verhältnis der jeweiligen Schicht aufgetragen. Diese Auftragung ist in Abb. 8.10 dargestellt, die verschiedenen nominellen Target-Zusammensetzungen sind farblich markiert. Auch hier sind ausschließlich Schichten, welche auf Platin abgeschieden wurden, gezeigt.

Aus Abb. 8.10 ist zu erkennen, dass ein Zusammenhang zwischen energetischer Lage des Fermi-Niveaus und Schichtzusammensetzung nicht ausgeschlossen werden kann. Die stöchiometrischen Schichten ($B/A = 0,7 - 1,0$) zeigen im Mittel geringfügig niedrigere Werte für $E_F - E_{VBM}$ im Vergleich zu den titanreichen Schichten. Dieser Trend ist jedoch nicht sehr deutlich ausgeprägt, da die Streuung der Messwerte vergleichsweise hoch ist. Deutlich ist jedoch zu sehen, dass für die stöchiometrischen Schichten keine Fermi-Niveaus oberhalb von 2,8 eV gemessen werden, wohingegen bei den titanreichen Schichten auch Werte im Bereich von 2,8–3,1 eV gemessen werden. Entsprechend weisen die stöchiometrischen Schichten auch niedrigere Fermi-Niveaus $< 2,3$ eV auf, im Vergleich dazu liegt das Fermi-Niveau bei titanreichen Schichten eher oberhalb von 2,3 eV. Die Ursache für diese mögliche Abhängigkeit ist bisweilen ungeklärt.

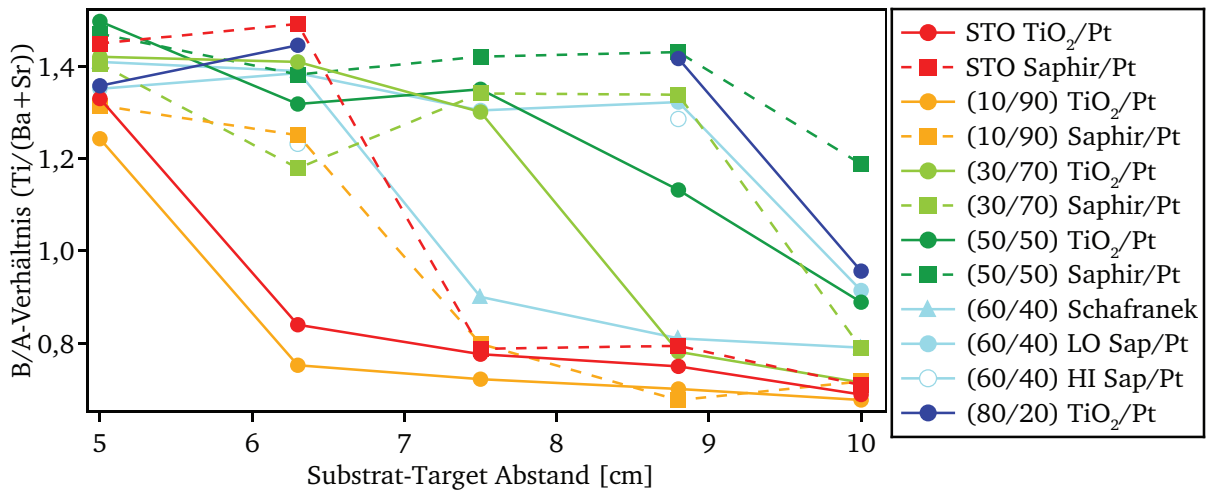


Abbildung 8.9: Aufgetragen ist das B/A-Verhältnis in Abhängigkeit vom Depositionsabstand für verschiedene Target-Zusammensetzungen. Die Ergebnisse von SCHAFRANEK stammen aus [14], die Schichten wurden ebenfalls auf platinieren Si-Wafern abgeschieden.

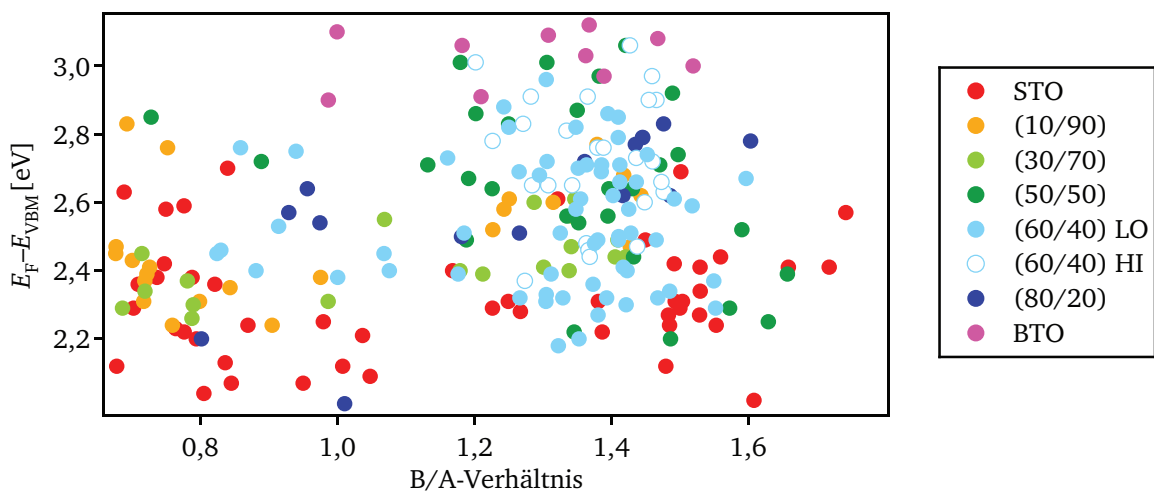


Abbildung 8.10: Aufgetragen ist $E_F - E_{VBM}$ gegenüber dem zugehörigen B/A-Verhältnis. Die nominellen Target-Zusammensetzungen sind dabei farblich markiert. Alle gezeigten Schichten wurden auf Platin bei 650 °C abgeschieden.

Die Abhängigkeit von der Art und Orientierung des Substrats wird im Folgenden noch näher untersucht (siehe Abschnitt 8.3.5). Bisher wurde nur das Kationenverhältnis, also das Verhältnis von Titan zu Barium und Strontium betrachtet. Das Verhältnis von Barium zu Strontium ist in Abb. 8.11 über dem B/A-Verhältnis nach der jeweiligen nominellen Target-Zusammensetzung sortiert. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wird die relative Abweichung zur Target-Zusammensetzung für das Verhältnis von Ba/(Ba+Sr) angegeben. Dabei symbolisiert die gestrichelte Linie bei null die nominelle Target-Zusammensetzung.

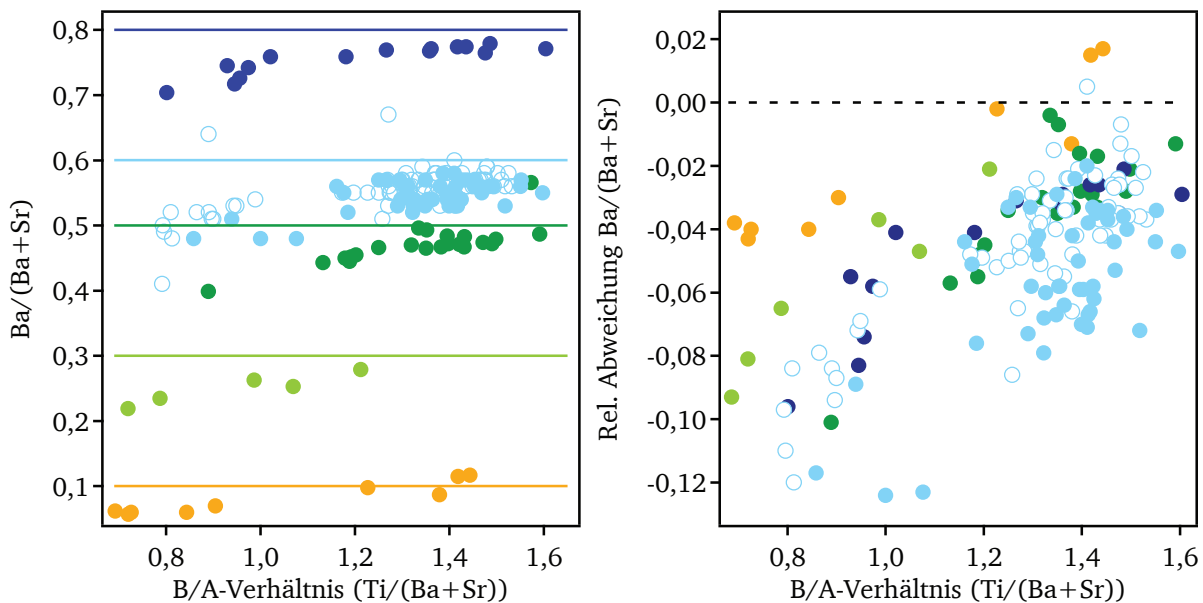


Abbildung 8.11: Links ist das Verhältnis Ba/(Ba+Sr) über dem B/A-Verhältnis aufgetragen. Die farbigen Linien symbolisieren die jeweiligen nominellen Target-Zusammensetzungen (d.h. $\text{Ba}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{TiO}_3$, $\text{Ba}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$, $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$, $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ und $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$). Der Graph rechts zeigt die gleichen Daten, nur ist hier die relative Abweichung des Ba/(Ba+Sr)-Verhältnisses über dem B/A-Verhältnis (Ti/(Ba+Sr)) aufgetragen. Die gestrichelte Linie symbolisiert die nominelle Target-Zusammensetzung. Die jeweiligen Targets sind farblich sortiert dargestellt. Gezeigt sind nur Schichten, welche bei 650 °C abgeschieden wurden. Titanreiche Schichten zeigen eine geringere Abweichung als stöchiometrische Schichten. Die Lage der relativen Abweichung ist zudem abhängig von der Target-Zusammensetzung.

Aus Abbildung 8.11 ist zunächst zu erkennen, dass fast alle Schichten weniger Barium enthalten als nominell im Target enthalten sein sollten. Sind die Schichten titanreich ($B/A = 1,2 - 1,6$), weisen sie eine relative Barium-Abweichung von ca. $-0,02$ bis $-0,06$ auf. Für stöchiometrische Schichten ($B/A < 1,0$) ist die Abweichung mit ca. $-0,04$ bis $-0,12$ tendenziell größer, was eine beträchtliche Abweichung darstellt. Dieses Verhalten ist besonders deutlich zu erkennen, wenn nur eine Target-Zusammensetzung getrennt betrachtet wird. Eine Abnahme von Barium mit fallendem Titan-Gehalt ist für alle gezeigten Target-Zusammensetzung zu beobachten. Zudem fällt auf, dass das Ausmaß der Abweichung für die verschiedenen Targets deutlich voneinander abweicht. Die Schichten aus dem $\text{Ba}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{TiO}_3$ -Target zeigen die geringste Abweichung von der nominellen Target-Zusammensetzung. Die höchste Abweichung zeigen die Schichten beider $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Targets. Diese Ergebnisse könnten ein Indiz darstellen, dass bereits in den verwendeten Targets das nominelle Verhältnis von Barium zu Strontium voneinander abweicht und sich so in der relati-

ven Lage der Barium-Abweichung bemerkbar macht. Es ist aber auch denkbar, dass für geringere Barium-Gehalte im Target eher eine geringere Abweichung beobachtet wird. Das würde bedeuten, dass für Targets mit hohem Barium-Gehalt bevorzugt Strontium in die Schicht eingebaut wird. Allerdings folgen die Schichten des $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ -Targets diesem Trend nicht.

Neben den relativen Verhältnissen der Kationen muss für das Verständnis des Abscheideverhaltens der hergestellten Schichten auch die Abhängigkeit des Sauerstoff-Atomanteils $x(\text{O})$ von den Depositionsbedingungen untersucht werden. Der Sauerstoff-Atomanteil ist in Abb. 8.12 über dem B/A-Verhältnis aufgetragen. Für einen Perowskit wie $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ sollte der Sauerstoff-Atomanteil für eine vollkommen stöchiometrische Schicht 0,60 betragen. Zu erkennen ist, dass titanreiche Schichten ($B/A = 1,2 - 1,4$) einen höheren Sauerstoff-Atomanteil an der Oberfläche aufweisen (0,60 bis 0,62). Stöchiometrische Schichten ($B/A < 1,0$) hingegen sind tendenziell sauerstoffärmer, also reduzierter. Das heißt, dass der Sauerstoff-Atomanteil für die meisten Proben eher im Bereich von 0,58 bis 0,60 liegt. Dazu muss beachtet werden, dass für die Bestimmung des Sauerstoff-Atomanteils die charakteristische Schulter der O 1s-Emission auf der höheren Bindungsenergie-seite ebenfalls berücksichtigt wurde. Ohne Berücksichtigung dieser Schulter wäre der Trend der geringeren Sauerstoff-Atomanteile von stöchiometrischen Schichten demnach noch deutlicher. Allgemein muss erwähnt werden, dass einige Schichten starke Abweichungen von diesem Verhalten aufweisen. Der allgemeine Trend für eine Sauerstoff-Abnahme mit fallendem Titan-Gehalt kann jedoch deutlich festgestellt werden.

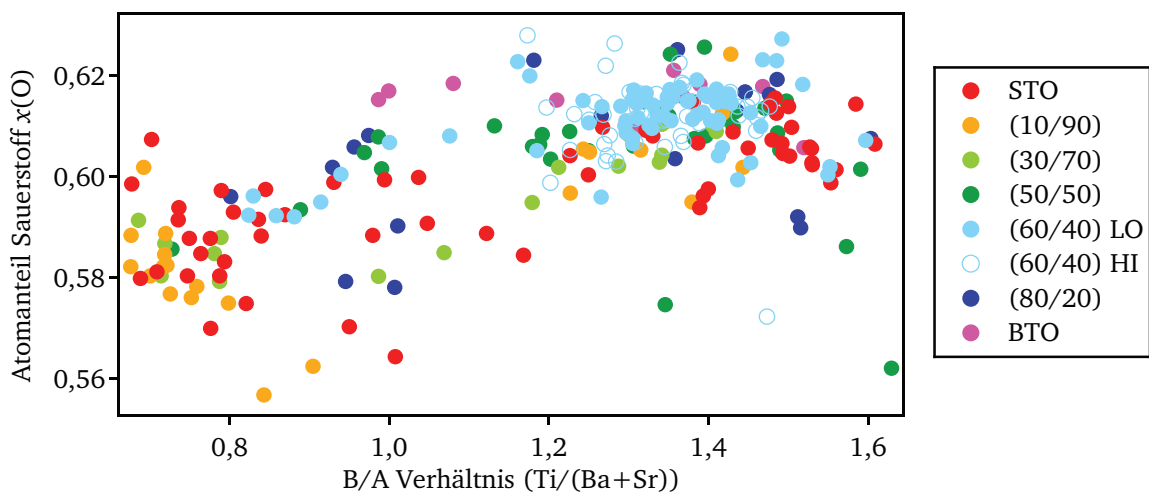


Abbildung 8.12: Aus den XPS-Messungen berechneter Sauerstoff-Atomanteil, aufgetragen über dem B/A-Verhältnis. Wieder wurden nur Schichten berücksichtigt, welche bei 650°C abgeschieden wurden.

Eine Abhängigkeit von der Target-Zusammensetzung kann für den Sauerstoff-Atomanteil nicht eindeutig nachgewiesen werden. Das Verhältnis zwischen Barium und Strontium im Target scheint sich nicht auf die Sauerstoff-Atomanteil in den Schichten auszuwirken. Dennoch lassen leichte Unterschiede (z.B. zwischen den SrTiO_3 -Schichten und $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Schichten) erahnen, dass auch der Sauerstoff-Gehalt des Targets einen Einfluss haben könnte. Dabei ist auch nicht auszuschließen, dass sich der Sauerstoff-Gehalt des Targets im Laufe der Benutzung ändern kann (insbesondere wenn Abscheidungen unter reduzierenden Bedingungen durchgeführt werden). Um zu

verhindern, dass ein Target bereits im Ausgangszustand zu stark reduziert ist, könnte sich für zukünftige Experimente eine Sauerstoff-Behandlung des Targets bei höheren Temperaturen vor der ersten Benutzung empfehlen.

8.3.3 Abhängigkeit von der Substrattemperatur

Um den Einfluss der Substrattemperatur auf die Schicht-Stöchiometrie näher zu untersuchen, wurden $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Schichten auf platinieren Si-Wafern bei Temperaturen von 170 °C bis 670 °C in 100 K-Schritten abgeschieden. Die Zusammensetzung wurde anschließend per XPS bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 8.13 dargestellt. Im Bereich niedriger Temperaturen (170 °C und 270 °C) sind die Schichten stöchiometrisch mit einem B/A-Verhältnis von ca. 0,9. Wird die Substrattemperatur erhöht, steigt der Titan-Anteil in den Schichten (B/A-Verhältnis von ca. 1,05 bei 470–570 °C). Das höchste B/A-Verhältnis von ca. 1,20 wird für die höchsten verwendeten Substrattemperaturen von 570–670 °C beobachtet. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Experimenten von SCHAFFRANEK [14]. Dort wurde sogar eine kontinuierliche Zunahme des B/A-Verhältnisses mit steigender Substrattemperatur von 0,97 bei 200 °C zu 1,47 bei 650 °C beobachtet.

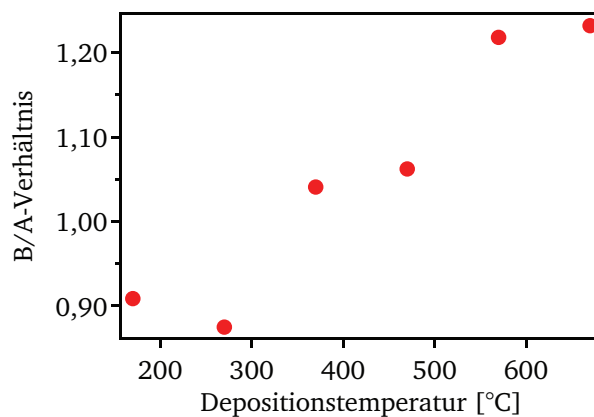


Abbildung 8.13: Gezeigt sind $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Schichten, welche bei verschiedenen Depositionstemperaturen im Bereich zwischen 170 °C bis 670 °C auf platinieren Si-Wafern abgeschieden wurden.

Im Abschnitt 7.2 konnte bereits gezeigt werden, dass die Schichten, welche bei niedrigeren Substrattemperaturen als 300 °C abgeschieden wurden, amorph sind. Der Einfluss der Temperatur auf die Zusammensetzung der BST-Schichten kann in einem weiteren Experiment verdeutlicht werden. Dabei wurden drei $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ -Schichten auf drei Pt-Orientierungen bei Raumtemperatur abgeschieden und die Zusammensetzung mit XPS bestimmt, die Werte sind in Tab. 8.1 aufgelistet. Es ist auffällig, dass alle Werte nahe bei eins liegen, d.h. einer nominell stöchiometrischen Zusammensetzung. Nach der XPS-Messung wurden die drei Schichten *in situ* für 16 Stunden bei 650 °C in 0,5 Pa O_2 ausgelagert und anschließend erneut per XPS charakterisiert.

Deutlich ist zu erkennen, dass der Anteil an Titan für die jeweiligen Proben nach der Temperatur-Behandlung stark ansteigt auf ein B/A-Verhältnis von ca. 1,20. Auch hier muss beachtet werden, dass es sich um eine Messung der Oberflächen-Zusammensetzung handelt. Diese kann

Tabelle 8.1: Aufgeführt ist das per XPS bestimmte B/A Verhältnis für drei bei Raumtemperatur abgeschiedene $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ -Schichten (*as is*). Nach der XPS-Messung werden die Proben für 16 Stunden bei einer Temperatur von 650 °C in 0,5 Pa O_2 ausgelagert (*ann.*), gefolgt von einer erneuten XPS-Messung. Die Raumtemperatur-Proben weisen eine geringe Leitfähigkeit auf, so dass für die XPS-Messung eine Ladungskompensation durch eine neutralisierende Elektronenquelle verwendet wurde. Nach der Temperatur-Behandlung steigt die Leitfähigkeit soweit an, dass die Ladungskompensation nicht mehr verwendet werden muss. Daher ist nach der Temperatur-Behandlung auch eine Bestimmung des Lage des Fermi-Niveaus möglich.

Substrat	B/A <i>as is</i>	B/A <i>ann.</i>	Ba/(Ba+Sr) <i>as is</i>	Ba/(Ba+Sr) <i>ann.</i>	$E_{\text{F}}-E_{\text{VBM}}$ [eV] <i>ann.</i>
Pt(100)	0,97	1,19	0,48	0,45	2,67
Pt(110)	0,99	1,20	0,49	0,45	2,86
Pt(111)	0,99	1,18	0,50	0,45	3,01

offensichtlich nachträglich verändert werden. Dies ist insofern ungewöhnlich, da angenommen wird, dass die Oxide von Barium und Strontium stabil genug sein sollten, um nicht bei einer Temperatur von 650 °C zersetzt zu werden. Inwieweit sich die Änderung der Zusammensetzung in das Volumen fortsetzt kann nicht gesagt werden. Hier wären weitere Messungen der Volumen-Zusammensetzung notwendig, z.B. mit RBS oder TEM-EDX-Messungen. Wenn jedoch die Oberflächen-Zusammensetzung durch die Auslagerung verändert werden kann, so scheint dies auch für das Volumen der Schicht denkbar, auch wenn dafür vermutlich lange Zeiten notwendig wären. Durch dieses Experiment konnte gezeigt werden, dass durch einen Temperaturschritt auch nachträglich Barium und Strontium aus der Probe entfernt werden können und sich diese an der Oberfläche mit Titan anreichert. Dabei ist auch hier wieder zu erkennen, dass mit zunehmendem Ti-Gehalt auch der Anteil an Barium im Vergleich zu Strontium abnimmt. Die Raumtemperatur-Schichten weisen das aufgrund der nominellen Targetzusammensetzung erwartete Verhältnis von Barium zu Strontium von 0,5 auf. Nach dem Heizschritt ist der Anteil an Barium deutlich geringer. Nach der Temperatur-Behandlung wird das Fermi-Niveau für alle drei Proben bestimmt. Die Werte liegen innerhalb des Bereichs, welcher bereits für $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ -Schichten bestimmt wurde (vgl. Abb. 8.6), wobei hier ein Anstieg für höher indizierte Pt-Substratorientierungen beobachtet wird.

Die Abhängigkeit des Titanüberschusses von der Depositionsrate konnte eindeutig nachgewiesen werden. Als Ursache für die Bildung von titanreichen Schichten werden in der Literatur *Resputtering* und *Reevaporation* diskutiert [103]. Im Falle des *Resputtering* werden bereits auf dem Substrat kondensierte Atome durch den Beschuss hochenergetischer Ionen wieder aus der Schicht herausgelöst [197]. Dabei handelt es sich oft um negativ geladene Sauerstoff-Ionen. Besonders bekannt ist dieses Phänomen beim *on-axis* Sputtern von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, wo negative Sauerstoff-Ionen Abweichungen von der Stöchiometrie und beträchtlich reduzierte Abscheideraten verursachen [211]. Dagegen werden bei der *Reevaporation* bereits kondensierte Atome wieder thermisch verdampft. Für $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ zeigen die Elemente Barium und Strontium eine erhöhte Sputterausbeute gegenüber Titan [212], so dass durch *Resputtering* am Substrat bevorzugt Barium und Strontium herausgelöst werden sollten. Dadurch würde ein Titanüberschuss in der Schicht entstehen. Für geringere Abstände zwischen Substrat und Target steigt die Energie der auftreffenden Ionen [213],

wodurch der Effekt bei kleinen Depositionsabständen besonders ausgeprägt wäre, was durch die beobachteten experimentellen Daten unterstützt würde. Allerdings muss beachtet werden, dass die erhöhte Sputterausbeute auch für den Abtrag vom Target gilt, wodurch der generelle Gesamteinfluss durch *Resputtering* zumindest nicht eindeutig ist. Am Target sollte sich nach einer gewissen Zeit ein Gleichgewicht einstellen, das heißt es würden Barium und Strontium herausgelöst und die Oberfläche des Targets wäre nicht mehr stöchiometrisch, was sich auch in der Schicht zeigen würde.

Im Fall der *Reevaporation* müssen die an der Oberfläche des Substrats stattfindenden Prozesse näher betrachtet werden. Aus dem Target herausgelöste Elemente wie Barium, Strontium und Titan treffen auf der Substratoberfläche auf. Die Temperatur der Oberfläche beträgt 650 °C. Finden die Metallatome Sauerstoff, reagieren sie zu einem Oxid. Bei der verwendeten Substrattemperatur weisen die Oxide von Barium, Strontium und Titan nur sehr geringe Dampfdrücke auf [214]. Diese stabilen Oxide sind dabei BaO, SrO und TiO₂. Sie verbleiben an der Oberfläche und bilden sukzessive die Perowskit-Schicht. Ist jedoch die Verfügbarkeit von Sauerstoff an der Substratoberfläche limitiert, müssen die Dampfdrücke der metallischen Spezies berücksichtigt werden. Hier fällt auf, dass Barium und Strontium im Vergleich zu Titan hohe Dampfdrücke aufweisen [215]. Bei einer Substrattemperatur von 650 °C lässt sich mit den Koeffizienten von ALCOCK *et al.* [216] ein Dampfdruck von 1,34 Pa für Barium¹, 25,7 Pa für Strontium² und $7,8 \cdot 10^{-15}$ Pa für Titan³ berechnen. Während der Schichtdeposition beträgt der Prozessdruck 4 Pa, woraus sich ergibt, dass eine Re-Evaporation für Barium und Strontium eher wahrscheinlich ist als für Titan. Die Oxidation der Metallatome an der Oberfläche stellt den wichtigsten Zeitfaktor bei diesem Prozess dar. Bei hohen Depositionsraten kann nicht in ausreichend schneller Zeit Sauerstoff an die Oberfläche gelangen um die (im Vergleich zu niedrigen Depositionsraten) hohe Anzahl an Metallatomen zu oxidieren. Demnach dampft ein Teil dieser Atome wieder ab, wobei die Wahrscheinlichkeit hierfür durch die Dampfdrücke gegeben ist. Diese Erklärung würde damit zu den Beobachtungen passen, dass titanreiche Schichten besonders bei hohen Depositionsraten auftreten. Bei der Schichtabscheidung von Verbindungen wurde mehrfach beobachtet, dass die resultierenden Schichten an einer Komponente verarmt waren. Beobachtet wurde dies zum Beispiel an Strontium-haltigen Verbindungen wie SrTiO₃ [217] oder Ca_{1-x}Sr_xCuO₂ [218]. Auch dort wurde die Re-Evaporation als eine mögliche Ursache für das Auftreten von strontiumarmen bzw. titanreichen Schichten angesehen.

Untermauert wird diese Vorstellung noch durch die Bindungskräfte zwischen den verschiedenen Spezies. Aus den interatomaren Potentialen für die Sr–O-Bindung und Ti–O-Bindung wurde die Energie der Bindung bei Raumtemperatur abgeschätzt [103]. Für Sr–O beträgt die Energie 0,35 eV, für Ti–O hingegen 5,05 eV. Bei den erhöhten Depositionstemperaturen weisen die Energien dieser Bindung sicherlich andere Werte auf, allerdings weist der deutliche Unterschied darauf hin, dass die Sr–O-Bindung im Vergleich zur Ti–O-Bindung auch dort leichter gebrochen werden kann .

¹ Barium: $\log(p[\text{Pa}]/p^*) = 17,411 - 9690/T[\text{K}] - 2,2890 \log(T[\text{K}]/T^*)$ [216]

² Strontium: $\log(p[\text{Pa}]/p^*) = 14,232 - 8572/T[\text{K}] - 1,1926 \log(T[\text{K}]/T^*)$ [216]

³ Titan: $\log(p[\text{Pa}]/p^*) = 16,931 - 24991/T[\text{K}] - 1,3376 \log(T[\text{K}]/T^*)$ [216]

Eine umgekehrte Abhängigkeit ist für das Barium/Strontium-Verhältnis zu beobachten (siehe Abb. 8.11). Bei niedrigen Depositionsraten verarmen die Schichten an Barium, für hohe Depositionsraten hingegen nähert sich das Ba/(Ba+Sr)-Verhältnis der nominellen Target-Zusammensetzung an. Die Differenz des Dampfdrucks von Barium und Strontium ist groß genug, dass bei hohen Depositionsraten vermehrt Strontium im Vergleich zu Barium abdampft. Bei niedrigen Depositionsraten verarmen die Schichten allerdings tendenziell mehr an Barium, d.h. mehr Strontium dampft wieder von der Schicht ab, obwohl hier wieder ausreichend Sauerstoff für eine Oxidation der metallischen Spezies zur Verfügung stehen sollte. Die Ursache für diese unerwartete Abweichung des Barium-Gehalts für stöchiometrische Schichten ist dabei noch unklar. Allerdings bezieht sich diese Erklärung nur auf die relativen Unterschiede im Ba/Sr-Verhältnis, da die absoluten Zusammensetzungen der Oberfläche immer noch zu wenig Barium im Vergleich zur Target-Zusammensetzung aufweisen. Nach den Dampfdrücken wäre zu erwarten, dass die Schichten eher an Strontium verarmt sind, was allerdings nicht beobachtet wird.

In der Literatur wurden mehrfach nicht-stöchiometrische (Ba,Sr)TiO₃-Schichten hergestellt durch Magnetron-Kathodenzerstäubung, beschrieben [101, 103–105, 219–224]. Als größte Herausforderung wird dabei die Kontrolle des B/A-Verhältnisses angesehen. Um das Verhältnis von Titan zu Barium bzw. Strontium gezielt einzustellen werden unterschiedliche Ansätze gewählt. Eine mehrfach berichteter Ansatz ist dabei die Variation des Prozessdrucks. Im *et al.* zeigen, dass das B/A-Verhältnis von 1,37 bei 2,9 Pa auf 1,02 bei 7,7 Pa verändert werden kann, wobei zudem beachtet werden muss, dass die B/A-Verhältnisse mit der volumensensitiven Methode RBS bestimmt wurden [104]. Ähnliche Trends werden von FARDIN [101] und ALEMA [105] berichtet, wobei die absoluten Werte der B/A-Verhältnisse als auch die Depositionsraten stark voneinander abweichen können. Im Gegensatz zu den Ergebnissen in dieser Arbeit werden in den Veröffentlichungen auch B/A-Werte im Bereich von 1–1,2 beobachtet, welche aber jeweils Volumenzusammensetzungen sind. Daneben können auch die übrigen Prozessparameter einen starken Einfluss auf die Zusammensetzung haben. Wird der Prozessdruck variiert, so hat dies einen ähnlichen Einfluss auf die Schichtzusammensetzung wie eine Änderung des Substrat-Target-Abstands, wie in dieser Arbeit gezeigt. Durch die erhöhte Gasdichte kommt es vermehrt zu Kollisionen der abgetragenen Partikel, wodurch die Depositionsrate sinkt. Eine systematische Variation des Prozessdrucks von SCHAFRANEK zeigte, dass hierdurch große Änderungen im B/A-Verhältnis möglich sind [14]. Es ist anzunehmen, dass es für jeden Prozessdruck einen Bereich der Depositionsrate gibt, in welchem die Schichten entweder stöchiometrisch oder titanreich sind. Für einen Prozessdruck von 4 Pa sowie einer Sputterleistung von 50 W wurde in Abb. 8.8 gezeigt, dass erst unterhalb einer Rate von 2 nm/min stöchiometrische Schichten hergestellt werden können.

Eine weiterer Ansatz zur Variation des B/A-Verhältnisses ist der Einsatz von nicht-stöchiometrischen Targets. Es wurde gezeigt, dass dadurch die Schichtzusammensetzung in Bezug auf das B/A-Verhältnis linear verändert werden kann [83]. In einer anderen Arbeit wurde ein Strontiumangereichertes Target (Sr_{1,1}Ti_{0,9}O₃) verwendet, um ein B/A-Verhältnis von eins in der resultierenden Schicht zu erhalten. Wurde dagegen ein stöchiometrisches Target verwendet, betrug das B/A-Verhältnis 1,25 [103]. Nur geringe Abweichungen vom B/A-Verhältnis wurden berichtet, wenn in einer so genannten *off-axis* Geometrie abgeschieden wurde, d.h. wenn sich das Substrat

nicht senkrecht oberhalb des Targets befindet, sondern unter einem bestimmten Winkel abgedungen wird [102]. Diese Ergebnisse zeigen, dass Veränderungen der Zusammensetzung durch *Re-Sputtering* nicht ausgeschlossen werden können und wahrscheinlich stark von den gewählten Depositionsparametern abhängig sind.

8.3.4 Abhängigkeit vom Sauerstoff-Einlass

In diesem Abschnitt wird der Einfluss des Sauerstoff-Anteils im Prozessgas, sowie dessen räumlichen Einlasses in die Depositionskammer näher betrachtet. In einer Serie von Experimenten wurde hier SrTiO₃ auf Pt(111) abgeschieden und der Sauerstoff-Anteil im Prozessgas (bei konstantem Gesamtdruck von 4 Pa) für die verschiedenen Proben sukzessive erhöht. Dabei wurden sowohl Sauerstoff als auch das Prozessgas Argon zunächst oberhalb der Targets in die Prozesskammer eingelassen. Aufgrund der Geometrie der verwendeten Blende muss der Sauerstoff in diesem Fall das Plasma direkt passieren um in die Depositionskammer zu gelangen. Daneben wurden Experimente mit einem Sauerstoff-Einlass unterhalb des Substrats, nahe der Turbopumpe, durchgeführt. Für alle hergestellten Schichten wurde die Zusammensetzung der Oberfläche per XPS bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 8.14 gezeigt.

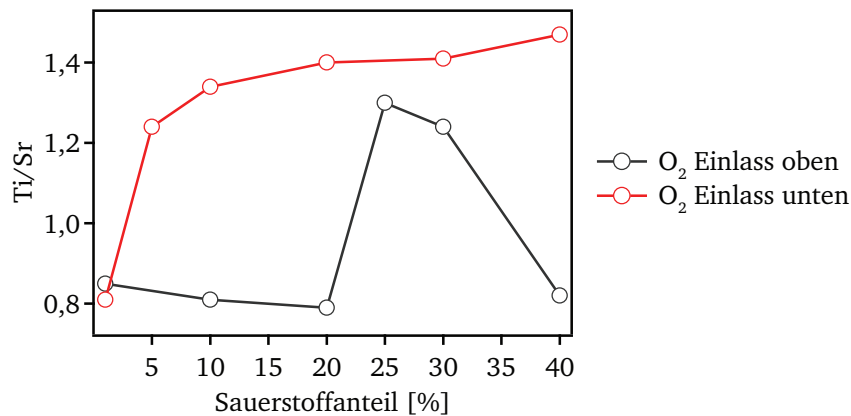


Abbildung 8.14: Stöchiometrie der STO-Schichten auf Pt(111) in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks. Bei dieser Experiment-Reihe wurde nur der Sauerstoffpartialdruck variiert. Die verschiedenen Kurven sind den unterschiedlichen Orten des Sauerstoffeinlasses zugeordnet.

Die Ergebnisse der Experimente für 1 % Sauerstoff sind reproduzierbar. Bei 1 % O₂ im Prozessgas sind beide STO-Schichten stöchiometrisch. Wird der Sauerstoff oberhalb des Targets eingelassen, bleiben bei Erhöhung des Sauerstoffanteils die Schichten stöchiometrisch, erst bei 25 % und 30 % O₂ werden die Schichten titanreich, für 40 % Sauerstoff wird eine stöchiometrische Schicht beobachtet. Wird der Sauerstoff hingegen unterhalb des Substrats eingelassen, resultieren daraus bereits ab 5 % Sauerstoff im Prozessgas titanreiche Schichten. Diese Unterschiede im B/A-Verhältnis zeigen, dass der Ort des Sauerstoff-Einlasses sich deutlich auf die Zusammensetzung auswirkt. Wird der Sauerstoff oberhalb des Targets eingelassen, dissoziiert dieser möglicherweise im Plasma. Dieser reaktive Sauerstoff könnte die Reaktion von metallischem Barium und Strontium an der Substratoberfläche beschleunigen und damit stöchiometrische Schichten wei-

ter stabilisieren. Diese Beobachtungen würden damit die Erklärung von titanreichen Schichten durch Re-Evaporation unterstützen. Durch den erhöhten Anteil an Sauerstoff kann aber auch der Einfluss eines möglichen Re-Sputtering steigen, was eine mögliche Erklärung für den unstetigen Verlauf des B/A-Verhältnisses darstellen würde. Insgesamt zeigt dieses Experiment deutlich die empfindliche Abhängigkeit der Stöchiometrien von STO-Schichten von der exakten Prozessführung und erklärt auch die teilweise widersprüchlichen Ergebnisse in Veröffentlichungen.

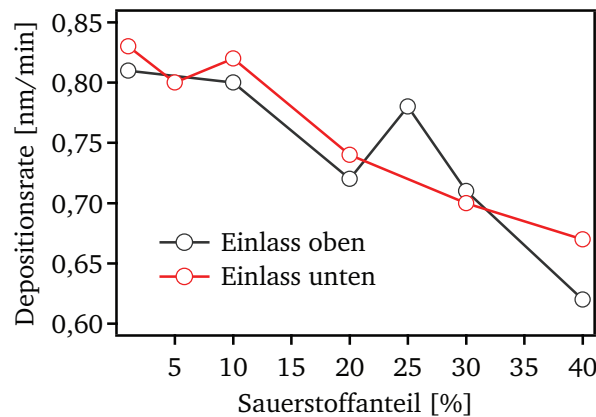


Abbildung 8.15: Gezeigt sind die berechneten Depositionsraten für die SrTiO_3 -Schichten bei verschiedenen Sauerstoff-Anteilen im Prozessgas. Der Gesamtdruck und die übrigen Depositionsparameter wurden nicht variiert.

In Abb. 8.15 ist die berechnete Depositionsrate für die verschiedenen Sauerstoff-Anteile im Prozessgas dargestellt. Dabei scheint sich der Ort, an welchem der Sauerstoff eingelassen wurde, nicht signifikant auf die Depositionsrate auszuwirken. Für beide Geometrien sinkt die Depositionsrate von ca. 0,80 nm/min bei 1 % O_2 auf etwa 0,65 nm/min bei 40 % O_2 . Interessant ist dabei, dass die Rate deutlich weniger stark sinkt als durch den verminderten Argon-Anteil zu erwarten wäre. Bei 40 % Sauerstoff im Prozessgas stehen demnach nur 60 % Argon für die Zerstäubung des Targets zur Verfügung. Dennoch sinkt die Rate im Vergleich zur 1 %-Schicht nicht um 40 %, sondern lediglich um ca. 20 %. Denkbar ist, dass der Zerstäubungsprozess effektiver abläuft oder auch, dass positiv geladene Sauerstoff-Ionen ebenfalls zur Zerstäubung des Targets beitragen. Eventuell spielt auch eine verminderte Kollisionswahrscheinlichkeit der zerstäubten Partikel mit dem im Vergleich zu Argon leichteren Sauerstoff eine Rolle. Der Einfluss des Re-Sputtering scheint sich demnach mit steigendem Sauerstoff-Anteil im Prozessgas nicht deutlicher auszuwirken, denn dies würde eine stärkere Abnahme der Depositionsrate erwarten lassen.

Ähnliche Ergebnisse in Bezug auf den Sauerstoff-Anteil im Prozessgas wurden von PERVEZ *et al.* gemacht. Bei einer Prozessgaszusammensetzung von 90 % Ar und 10 % O_2 (Prozessdruck 6 Pa) betrug $B/A = 1$. Wurde der Sauerstoff-Anteil auf 50 % erhöht, stieg B/A auf 1,28 (die Werte wurden mit der volumensensitiven Methode RBS bestimmt) [13]. In einer weiteren Arbeit konnte gezeigt werden, dass das B/A-Verhältnis auch sehr kontrolliert über den Sauerstoffpartialdruck im Bereich von 1,08 – 1,14 variiert werden kann [105].

Der deutliche Einfluss des Sauerstoff-Partialdrucks auf das B/A-Verhältnis ist dabei im Einklang mit der Vorstellung einer Re-Evaporation von Barium und Strontium. Die Oxidation von Barium

und Strontium scheint den entscheidenden Prozess für die Veränderung der Schichtzusammensetzung darzustellen. Dennoch ist weiter unklar bei welchen übrigen Prozessparametern das B/A-Verhältnis über die Zugabe von Sauerstoff gezielt eingestellt werden kann und ob sich bei hohen Sauerstoff-Anteilen im Prozessgas Re-Sputtering negativ auf die Schichteigenschaften auswirkt. Der Ort des Sauerstoff-Einlasses kann dabei eine Rolle spielen.

8.3.5 Abhängigkeit von der Substratorientierung

Bei der Betrachtung der Auswirkungen des Depositionsabstands auf die Oberflächen-Zusammensetzung zeigten sich bereits erste Hinweise auf einen möglichen Einfluss des Substratmaterials. In Abb. 8.9 wurde das B/A-Verhältnis auch in Abhängigkeit von verschiedenen Substrattypen dargestellt (z.B. platinierter Si-Wafer oder $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ mit Pt(111)) und es wurden unterschiedliche Zusammensetzungen beobachtet. In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Substratorientierung auf die Schichtzusammensetzung untersucht. Die Grundlagen dafür bilden die Untersuchungen in Kapitel 6. Dort konnte gezeigt werden, dass die drei wichtigen *low-index* Platin-Orientierungen, Pt(100), Pt(110) und Pt(111) für systematische Untersuchungen hergestellt werden können.

In Abb. 8.8 wurde gezeigt, dass sich die Variation der Depositionsrate stark auf die Zusammensetzung der Schicht auswirkt, was auf die Re-Evaporation von Barium und Strontium zurückgeführt wurde. Um die Abhängigkeit von der Substratorientierung zu untersuchen, wurde daher für Strontiumtitanat zunächst der Substrat-Target Abstand d_{st} und damit die Depositionsrate verändert. Bei jeder SrTiO_3 -Abscheidung unter Standard-Parametern ($650\text{ }^\circ\text{C}$, $1\% \text{ O}_2$, 4 Pa , 50 W) wurden simultan die drei Platin-Substrate bei gleichem Depositionsabstand beschichtet. Anschließend wurde die Zusammensetzung per XPS bestimmt (siehe Abb. 8.16).

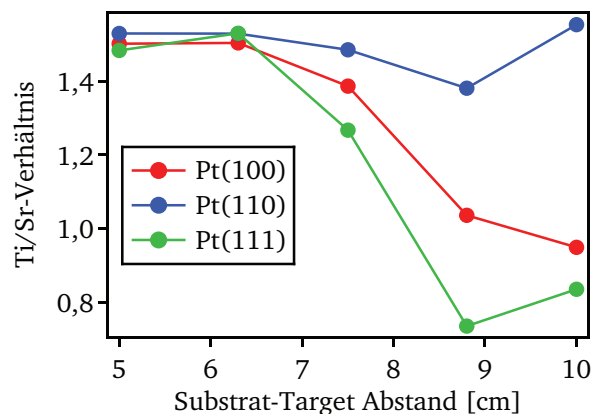


Abbildung 8.16: Stöchiometrien der SrTiO_3 -Schichten in Abhängigkeit des Target-Substrat-Abstands d_{st} auf Pt(100), Pt(110) und Pt(111).

Bei einem Depositionsabstand von 5 cm und 6,3 cm sind alle abgeschiedenen Schichten titanreich. Die Variation des B/A-Verhältnisses ist dabei sehr gering. Bei $d_{st} = 7,5\text{ cm}$ zeigen sich erste leichte Unterschiede in der Zusammensetzung, alle Schichten sind aber weiter titanreich im Bereich von $B/A = 1,25 - 1,45$. Wird der Depositionsabstand weiter auf 8,8 cm erhöht, so werden die Schichten auf Pt(100) und Pt(111) stöchiometrisch, die STO-Schicht auf Pt(110) hingegen ist weiter titan-

reich. Für $d_{st} = 10$ cm zeigt sich ein ähnliches Bild. Aus der Auftragung in Abb 8.16 kann geschlossen werden, dass sich die Orientierung des Platin-Substrats auf die Schicht-Zusammensetzung auswirkt. Im Bereich hoher Depositionsraten (Target-Substrat-Abstand 5–7,5 cm) scheint der Einfluss des Substrats auf die Zusammensetzung noch gering zu sein. Hier dominiert vermutlich der Prozess der Re-Evaporation, und alle hergestellten STO-Schichten sind titanreich. Bei höheren Depositionsabständen hingegen werden simultan sowohl titanreiche als auch stöchiometrische Schichten beobachtet. Durch die niedrigere Depositionsrate gewinnt die Orientierung des Substrats an Bedeutung. Dieser deutliche Einfluss der Substratorientierung auf die Stöchiometrie ist dabei überraschend und wurde in dieser Form erstmals für STO-Dünnschichten beobachtet.

Die Abhängigkeit der Zusammensetzung von der Substrat-Orientierung konnte für SrTiO_3 nachgewiesen werden. Ob diese Abhängigkeit auch für das gesamte System $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ gilt, wird in einem weiteren Experiment untersucht. Aus den Ergebnissen der SrTiO_3 -Schichten lässt sich schließen, dass der Einfluss des Substrats bei niedrigen Depositionsraten oder hohen Substrat-Target-Abständen größer ist. Daher werden jeweils drei Schichten aus verschiedenen Target-Zusammensetzung auf den drei Platin-Substraten bei $d_{st} = 10$ cm abgeschieden. Um eine homogene Target-Zusammensetzung zu erhalten, wurden alle Targets vor der Schichtabscheidung für mindestens 6 Stunden bei den Prozessparametern konditioniert. Nach der Schichtabscheidung wurde die Zusammensetzung per XPS bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 8.17 gezeigt, das B/A-Verhältnis ist dabei gegen den nominellen Sr- bzw. Ba-Anteil im Target aufgetragen. Zusätzlich sind die zugehörigen Depositionsraten in Abb. 8.17 gezeigt. Der Großteil der Raten liegt im Bereich von 0,8–1,2 nm/min, davon weichen lediglich die Raten für die $\text{Ba}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{TiO}_3$ - und BaTiO_3 -Schichten ab.

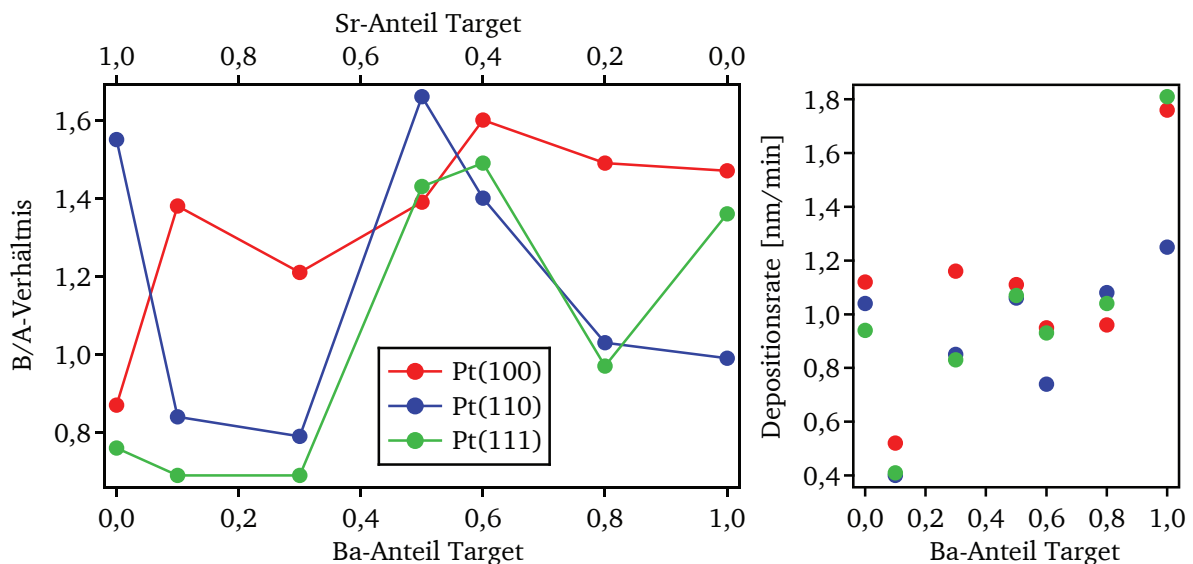


Abbildung 8.17: Links sind die Stöchiometrien der BST-Schichten in Abhängigkeit der Targetzusammensetzung auf Pt(100), Pt(110) und Pt(111) gezeigt. Alle Schichten wurden mit den gleichen Depositionsparametern hergestellt (lediglich für die BaTiO_3 -Schichten wurde die Depositionsdauer von 360 min auf 200 min verkürzt), der Substrat-Target-Abstand d_{st} betrug 10 cm. Rechts sind die zugehörigen Depositionsraten gezeigt, welche aus den Ergebnissen der Schichtdickenmessung berechnet wurden.

Dabei zeigt sich, dass die Schichten, hergestellt auf Pt(100), mit Ausnahme der STO-Schicht, immer titanreich sind. Das B/A-Verhältnis variiert für diese Schichten im Bereich von ca. 1,2 bis 1,6, wobei kein klarer Trend zu erkennen ist. Auf Pt(110) sind die STO-, (50/50)- und (60/40)-Schichten titanreich, die übrigen Schichten sind stöchiometrisch. Wird Pt(111) als Substrat verwendet, zeigen die STO-, (10/90)-, (30/70)- und (80/20)-Schichten ein stöchiometrisches B/A-Verhältnis. Es fällt auf, dass für $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ und $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ (BST_{LO}) jeweils nur titanreiche Schichten gemessen werden. Außerdem können für keine Target-Zusammensetzung ausschließlich stöchiometrische Schichten auf den drei Platin-Orientierungen bei den gewählten Depositionsparametern hergestellt werden, mindestens eine Substrat-Orientierung führt immer zu titanreichen Schichten. Aus den Ergebnissen ist kein eindeutiger Trend sichtbar welche Oberfläche bei welcher Target-Zusammensetzung bevorzugt stöchiometrische Schichten ausbildet. Es ist denkbar, dass die Unterschiede in den Reinheiten der Targets den wahren Einfluss des Ba/Sr-Verhältnisses verdecken, d.h. in einer größeren Streuung der Ergebnisse resultieren. Dazu muss auch angemerkt werden, dass jeweils nur eine Schicht für jedes Platin-Substrat und pro Target-Zusammensetzung untersucht wurde. Die Ergebnisse der sechs verschiedenen, bei $d_{\text{st}} = 10$ cm hergestellten, STO-Schichten in Abb. 8.16 und 8.17 deuten jedoch darauf hin, dass die Ergebnisse reproduzierbar sind. Interessant wäre für weitere Untersuchungen, ob für noch niedrigere Depositionsraten (d.h. kleiner als 0,5 nm/min) auch stöchiometrische Schichten für alle Platin-Orientierungen hergestellt werden können. Die minimale Rate könnte dann als quantitatives Maß dienen für die Ausbildung von titanreichen bzw. stöchiometrischen Schichten.

Aus den gezeigten Ergebnissen kann bestätigt werden, dass eine Orientierungsabhängigkeit vom Substrat für die Ausbildung von nicht-stöchiometrischen Schichten besteht. Dieser Effekt wurde bislang in dieser Form in der Literatur nicht beobachtet. Ein möglicher Erklärungsansatz greift die Theorie der Re-Evaporation wieder auf. Dabei wurde angenommen, dass während des Schichtwachstums die Oxidation der leichter flüchtigen Spezies wie Barium und Strontium entscheidend für die Zusammensetzung der Schichten ist. Wenn angenommen wird, dass die wachsenden Schichten sich zu Beginn der Schichtabscheidung am Substrat orientieren, bedeutet dies, dass die jeweiligen Schichtfolgen eine unterschiedliche Menge Sauerstoff benötigen. Ob dies plausibel ist, wird im Folgenden ausgeführt.

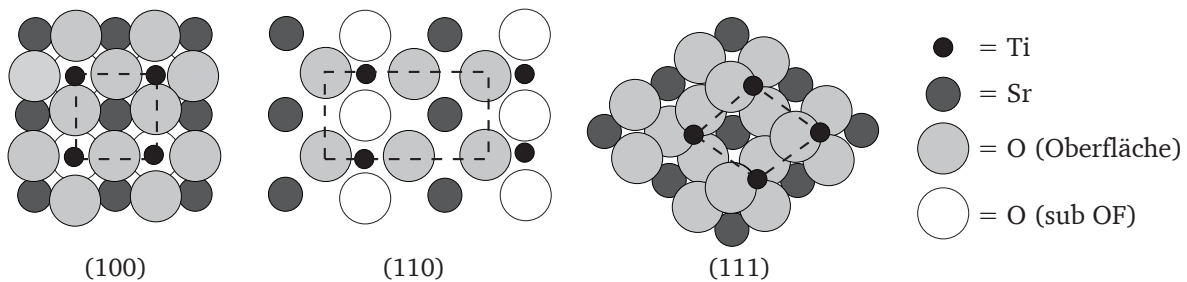


Abbildung 8.18: Die schematischen (100)-, (110)- und (111)-Oberflächenorientierungen von SrTiO_3 nach [225]. Die (100)-Oberfläche besteht aus alternierenden Lagen von SrO und TiO_2 . Die (110)-Oberfläche besteht aus Lagen von $(\text{SrTiO})^{4+}$ sowie $(\text{O}_2)^{4-}$. Die (111)-Oberfläche besteht aus einer hexagonalen Oberflächenstruktur mit $(\text{SrO}_3)^{4-}$ und Ti^{4+} Lagen.

Die STO(100)-Oberfläche besteht aus alternierenden Schichten von ladungsneutralen SrO- und TiO₂-Lagen [226], wobei die nicht-polare TiO₂-Oberfläche dabei eine sehr stabile Terminierung darstellt. Die STO(110)-Oberfläche hingegen besteht aus Lagen von (SrTiO)⁴⁺ und (O₂)⁴⁻, wobei Experimente andeuten, dass die (110)-Oberfläche auch deutlich komplexere Oberflächen ausbildet [226]. Die STO(111)-Oberfläche besteht aus einer hexagonalen Oberflächenstruktur mit (SrO₃)⁴⁻- und Ti⁴⁺-Lagen. Die Oberflächenorientierungen von SrTiO₃ sind schematisch in Abb. 8.18 gezeigt. DFT-Berechnungen von BOTTIN *et al.* für die STO(110)-Oberfläche deuten dazu an, dass je nach Angebot von Sauerstoff bzw. Strontium verschiedene Oberflächenterminierungen stabil sind [227]. Für sauerstoffarme Depositionsbedingungen, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden, ergeben sich große Stabilitätsbereiche von titanreichen Terminierungen. Dies würde zur gemachten Beobachtung passen, dass STO nur auf Pt(110) titanreich wächst. Für die STO(100)- oder (111)-Oberflächen sind ähnliche Berechnungen nicht verfügbar. Zudem muss bedacht werden, dass die hergestellten Schichten kein ideales System bilden, ein epitaktisches Wachstum konnte in Kapitel 7 nicht beobachtet werden. Es ist daher nicht sicher inwiefern die wachsende Schicht sich im Wachstum nach dem Platin-Substrat richtet. Um diesen Einfluss weiter zu untersuchen müssten Experimente mit epitaktischen Schichten durchgeführt werden.

Unklar ist zudem warum kein eindeutiger Trend für die Abhängigkeit der Schichtzusammensetzung von Ba_xSr_{1-x}TiO₃ vom Substrat beobachtet werden kann. Besonders deutlich ist das zu sehen am Vergleich der STO- und (10/90)-Schichten. Nur 10% Barium in der Schicht bewirken, dass auf Pt(100) titanreiche Schichten gebildet werden im Gegensatz zu stöchiometrischen Schichten bei STO. Umgekehrt wird die (10/90)-Schicht auf Pt(110) stöchiometrisch, während die STO-Schicht auf Pt(110) titanreich ist. Nur für die Pt(111)-Substratorientierung werden keine Unterschiede in der Zusammensetzung beobachtet. Dieser deutliche Unterschied der beiden verschiedenen Target-Materialien verdeutlicht, dass der Einfluss des Ba- bzw. Sr-Gehalts auf die Orientierungsabhängigkeit der Schichtzusammensetzung unter Umständen sehr komplex ist. Es ist anzunehmen, dass neben dem Substrat gleichzeitig auch andere Einflüsse auf die Schichtzusammensetzung wirken, wie z.B. die Depositionsrate, der Sauerstoffpartialdruck oder die Position des Fermi-Niveaus bzw. Verunreinigungen in den Targets, die zu abweichenden Eigenschaften z.B. aufgrund von Dotierung der Schichten führen. Dadurch sind definitive Schlussfolgerungen bezüglich der Orientierungsabhängigkeit zunächst nicht möglich. Weiterführende Experimente an epitaktischen Schichten, hergestellt bei niedrigen Depositionsraten und unter sauerstoffreichen Depositionsbedingungen könnten helfen, den Einfluss der Substratorientierung auf die Schichtzusammensetzung noch deutlicher zu zeigen.

8.4 Phasen von nicht-stöchiometrischen BST-Schichten

Der folgende Abschnitt befasst sich mit der Frage, aus welcher Phase oder Phasen die hergestellten nicht-stöchiometrischen Schichten bestehen. In den vorherigen Abschnitten konnte gezeigt werden, wie durch die Variation der Depositionsparameter bei der Magnetron-Kathodenzerstäubung die Zusammensetzung der BST-Schichten verändert werden kann, beziehungsweise welche Faktoren die Stöchiometrie beeinflussen. Ungeklärt ist aber, wie das zusätzliche Titan bzw. das fehlende

Barium und Strontium im Perowskit-Gitter aufgenommen werden kann. Die XPS Messungen an stöchiometrischen und titanreichen BST-Schichten zeigen zudem deutliche Unterschiede hinsichtlich der Form der Emission und der energetischen Lage, welche ebenfalls in diesem Kapitel näher untersucht und diskutiert werden.

Sowohl das SrO–TiO₂ Phasendiagramm [88] (siehe auch Abb. 3.8), als auch das BaO–TiO₂ Phasendiagramm [90] (siehe Abb. 3.9) weisen auf der titanreichen Seite der Perowskit-Phase keine eigene „titanreiche“ Phase mit gleicher Kristallstruktur auf. Im Fall von BaO–TiO₂ ist die nächste stabile Phase BaTi₂O₅, für SrTiO₃ ist keine titanreiche Phase bekannt (d.h. TiO₂ ist die nächste stabile Phase). Die maximale Löslichkeit von TiO₂ in BaTi_{1+y}O₃ wurde auf $y = 10^{-3}$ bestimmt [86], d.h. TiO₂ ist fast unlöslich in Bariumtitanat. In SrTi_{1+y}O₃ wurde eine maximale Löslichkeit von $y = 10^{-4} - 10^{-3}$ TiO₂ gefunden (d.h. eine höhere Löslichkeit für TiO₂ als in BaTiO₃), welche durch schnelles Abkühlen von titanreichen SrTiO₃-Schmelzen erhöht werden kann [87]. In Kapitel 8 wurde jedoch ein deutlich höherer Titan-Überschuss in der Volumen-Zusammensetzung festgestellt (vgl. Abb. 8.5). Dabei muss beachtet werden, dass es sich bei der Magnetron-Kathodenerstäubung um einen Nicht-Gleichgewichtsprozess handelt [128], wodurch Abweichungen zu den Phasendiagrammen zustande kommen können. Dennoch ist ungeklärt, wie der Einbau von derart hohen Mengen an Titan in das Perowskit-Gitter möglich ist (bzw. das Fehlen von Barium/Strontium und Sauerstoff) und wie sich dies auf die Gitterstruktur auswirkt.

Die strukturellen Untersuchungen in Kapitel 7 haben gezeigt, dass alle hergestellten Schichten in der Perowskit-Struktur vorliegen. Es wurden keine zusätzlichen Reflexe von TiO₂ beobachtet. Dennoch konnten deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Schichten in Bezug auf die Reflexbreite beobachtet werden. Wurden die verschiedenen Target-Zusammensetzungen auf einer Substratorientierung abgeschieden, so ergaben sich vergleichbare Schichtorientierungen. Unterschiede zeigten sich aber in der Halbwertsbreite der Reflexe. Eine Übersicht über die verschiedenen Halbwertsbreiten ist in Abb. 8.19 gezeigt. Dort ist die Halbwertsbreite der BST-Reflexe ((100)-Reflex für Schichten auf Pt(100), (110)-Reflex für Schichten auf Pt(110) und Pt(111)) gegen das B/A-Verhältnis aufgetragen. Es ist eine leichte Tendenz dahingehend zu erkennen, dass titanreiche Schichten eher schärfere Reflexe aufweisen wobei die Streuung überwiegt. Stöchiometrische Schichten dagegen weisen eher breitere Reflexe auf. Dies könnte zum einen auf Unterschiede in der kristallinen Qualität der Schichten zurückzuführen sein, beziehungsweise auf Änderungen der Korngrößen. Zum Anderen kann der Einfluss von möglichen Gitterfehlern auf die Reflexbreite nicht ausgeschlossen werden.

Weiterhin fällt auf, dass für alle untersuchten BST-Schichten eine erhöhte Gitterkonstante im Vergleich zu den Literaturwerten gemessen wurde (siehe Abb. 7.9). Die Abweichungen betragen dabei 1,1–2,0%. In der Literatur wird als Ursache für die Erhöhung der Gitterkonstante eine Kationen-Nichtstöchiometrie vorgeschlagen [190]. Für titanreiche Schichten wird dabei angenommen, dass sich Defektkomplexe bilden und die Bildung von Punktdefekten für die Erhöhung der Gitterkonstante verantwortlich ist. In dieser Arbeit kann der Einfluss der Stöchiometrie auf die Gitterkonstante jedoch nicht deutlich festgestellt werden. Sowohl für stöchiometrische wie auch titanreiche Schichten werden deutlich erhöhte Werte für die Gitterkonstante gemessen.

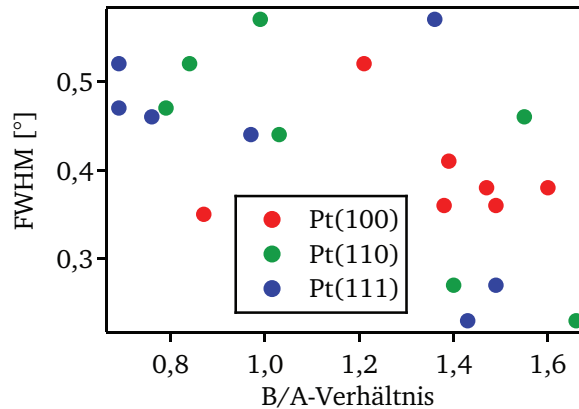


Abbildung 8.19: Aufgetragen ist die Halbwertsbreite der BST-Reflexe aus den Röntgenbeugungsmessungen gegen das jeweilige B/A-Verhältnis der Schicht. Die jeweilige Platin-Substratorientierung ist angegeben. Es wurden der BST(100)-Reflex (Pt(100), siehe Abb. 7.6), (110)-Reflex (Pt(110), siehe Abb. 7.7) sowie (110)-Reflex (Pt(111), siehe Abb. 7.8) für die Auswertung verwendet.

Aus den strukturellen Untersuchungen kann zunächst angenommen werden, dass es sich bei den hergestellten BST-Schichten um einphasiges Material handelt. Für titanreiche Schichten werden keine TiO_2 -Reflexe beobachtet. Stöchiometrische Schichten, welche laut XPS-Ergebnissen an Titan verarmt sein sollten, zeigen allerdings auch keine so genannten RUDDLESDEN-POPPER-Phasen [89], wie sie in der Literatur für stark strontiumreiche Schichten beobachtet werden [220, 221]. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den TEM-EDX-Messungen in Abschnitt 8.2, anhand derer gezeigt werden konnte, dass die absolute Variation des Kationenverhältnisses entlang der Schichtnormalen im Volumen deutlich geringer zu sein scheint als dies in den Oberflächen-Stöchiometrien (XPS) der Fall ist. In der Literatur gibt es zwei Arbeiten, in denen explizit TiO_2 -Reflexe beobachtet werden: In der Arbeit von JIA *et al.* [228] werden mittels PLD abgeschiedene BST-Schichten gezielt mit variierender TiO_2 -Dotierung (1, 5, 10 und 50 Gew. % im Target) hergestellt. Für die Schichten mit 1 Gew. % und 5 Gew. % TiO_2 werden dabei Diffraktogramme beobachtet, welche sich nicht von stöchiometrischen BST-Schichten unterscheiden. Für die höher dotierten Schichten verschwinden oder verbreitern die BST(100)- und BST(200)-Reflexe, was in der Veröffentlichung durch das Auftreten nichtkristalliner Phasen erklärt wird. Zudem wird sowohl für 10 Gew. % als auch 50 Gew. % TiO_2 -Dotierung ein TiO_2 (110)-Reflex beobachtet. Zur Vergleichbarkeit sei angemerkt, dass diese Dotierungen Werten von 1,29 beziehungsweise 3,67 für das $\text{Ti}/(\text{Ba} + \text{Sr})$ -Verhältnis entsprechen, so dass lediglich die 10 Gew. % Dotierung für den Vergleich mit Proben dieser Arbeit herangezogen werden könnte. Allerdings muss zusätzlich beachtet werden, dass die angegebenen Verhältnisse nur Target-Zusammensetzungen darstellen, ein stöchiometrischer Übertrag für PLD-abgeschiedene Schichten aber nicht zwangsläufig zu erwarten ist und stark von den Depositionsbedingungen wie z.B. der Laser-Intensität abhängig ist [229]. Ähnliche Beobachtungen werden in der Arbeit von ZHU an Sol-Gel-BST-Schichten gemacht [230], wobei hier erst ein TiO_2 (110)-Reflex für ein nominelles $\text{Ti}/(\text{Ba} + \text{Sr})$ -Verhältnis von 1,32 beobachtet wird. Für Schichten mit einem $\text{Ti}/(\text{Ba} + \text{Sr})$ -Verhältnis von 1,10 und 1,20 werden hingegen nur BST-Reflexe beobachtet. Auch diese Arbeiten deuten darauf hin, dass der absolute Titan-Überschuss in den hergestellten

Schichten nicht höher als 25 % ist. Die stöchiometrischen Schichten dagegen scheinen auf der anderen Seite ein B/A-Verhältnis von ungefähr 1 zu haben. In der Literatur wird berichtet, dass bei einem A-Überschuss (Ba,Sr) von 10 % Defekte und Abweichungen in der Kristallstruktur durch Auftreten einer (Ba,Sr)₂TiO₄-Phase im Diffraktogramm beobachtet werden (bei B/A=0,71) [83]. Auch diese Phase kann bei den in dieser Arbeit hergestellten Schichten nicht beobachtet werden, so dass davon auszugehen ist, dass auch die stöchiometrischen Schichten keinen deutlichen (Ba,Sr)-Überschuss aufweisen. Ungeklärt ist jedoch, warum die XPS-Oberflächenstöchiometrien sich so deutlich von der Volumenzusammensetzung der Schichten unterscheiden.

Obwohl für die titanreichen Schichten keine TiO₂-Reflexe in den Diffraktogrammen beobachtet werden, kann nicht ausgeschlossen werden, dass TiO₂ eventuell fein verteilt und in geringer Konzentration vorliegt. Handelt es sich bei den hergestellten Schichten also um einphasiges oder mehrphasiges Material? In der Literatur wurde ein Titan-Überschuss einer Bildung einer amorphen TiO_x-Phase zugeordnet [83], d.h. dort wurde die Bildung einer zweiten Phase vorgeschlagen. Diese Vermutung konnte experimentell von STEMMER *et al.* durch räumlich hochaufgelöste Elektronenverlustspektroskopie (EELS, engl. *electron energy loss spectroscopy*) im Transmissions-elektronenmikroskop an mittels chemischer Gasphasenabscheidung hergestellten BST-Schichten belegt werden [96]. Dort konnte eine partielle Aufnahme von überschüssigem Titan (B/A=1,04) im Korninneren sowie in den Korngrenzen bei polykristallinen BST-Schichten nachgewiesen werden. Bei erhöhtem Titan-Gehalt (B/A=1,15) wird eine amorphe Phase, möglicherweise TiO_x, an den Korngrenzen beobachtet. Diese Korngrenzphase wird dort als Erklärung dafür angesehen, dass das Perowskit-Gitter so hohe Titan-Überschüsse jenseits der Löslichkeitsgrenze tolerieren kann. Für BST-Schichten, welche per MOCVD hergestellt wurden, wird in der Literatur vorgeschlagen, dass der Titan-Überschuss durch die Bildung von Ba- und Sr-Fehlstellen kompensiert wird, welche in die Korngrenzregion segregieren [97]. Die inhomogene Verteilung der Fehlstellen wird dort den unterschiedlichen Defektbildungsenthalpien zugeschrieben.

Um beurteilen zu können, ob es sich bei den hergestellten BST-Schichten um zumindest an der Oberfläche mehrphasiges Material handelt, werden im Folgenden die XPS-Ergebnisse näher betrachtet. Anhand der Bindungsenergie einer Photoemissionslinie können Aussagen darüber getroffen werden, in welcher chemischen Umgebung sich das untersuchte Atom befindet. Diese chemische Verschiebung ist charakteristisch für verschiedene Ladungszustände des betreffenden Atoms. Für titanreiche BST-Schichten ist dabei die Ti 2p-Bindungsenergie von besonderem Interesse. In Abb. 8.20 ist diese Bindungsenergie als Differenz zur O 1s-Bindungsenergie gegenüber dem B/A-Verhältnis aufgetragen.

Dabei zeigen die stöchiometrischen Schichten eine Bindungsenergiedifferenz im Bereich von ca. 71,2–71,3 eV. Im Vergleich dazu wurde die Bindungsenergiedifferenz von O 1s zu Ti 2p für Titandioxid, sowohl in der Kristallstruktur Rutil als auch Anatas, auf ebenfalls 71,2 eV bestimmt [231]. Die titanreichen Schichten zeigen dagegen Bindungsenergiedifferenzen von ca. 71,4–71,5 eV. Die chemische Verschiebung beträgt also für titanreiche Schichten ca. 200 meV im Vergleich zu den stöchiometrischen Schichten. In Abb. 8.20 ist darüber hinaus zu erkennen, dass die Bindungsenergiedifferenz keine signifikante Abhängigkeit vom Ba/Sr-Verhältnis (Farbcode) zeigt, d.h. nur

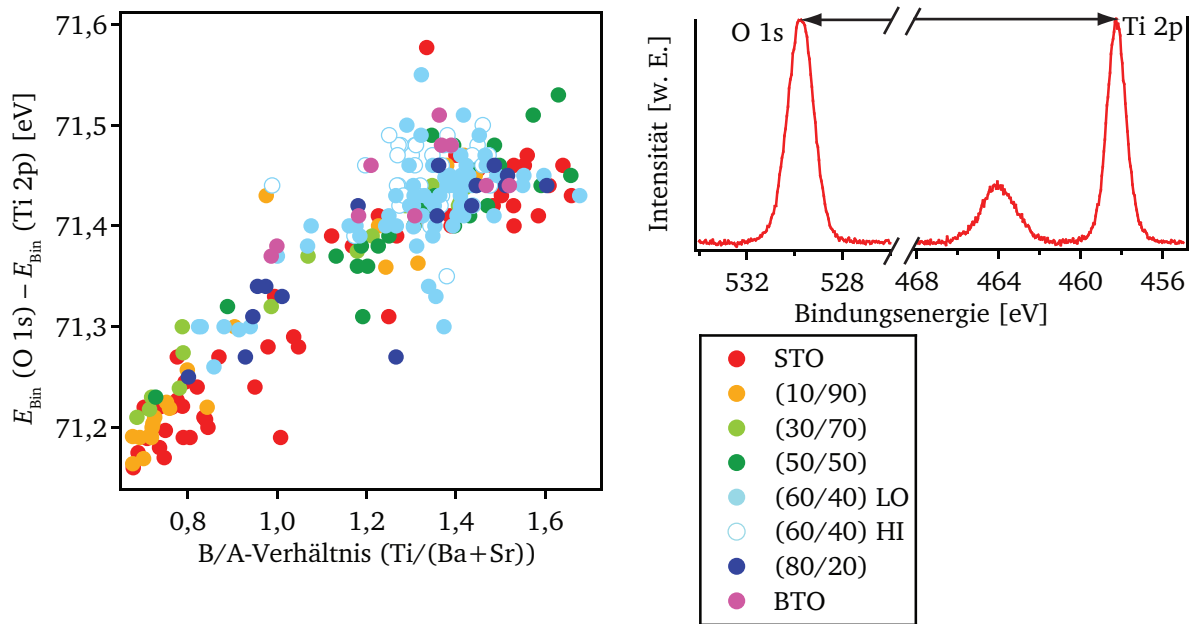


Abbildung 8.20: Aufgetragen ist die XPS-Bindungsenergie­differenz zwischen den O 1s- und Ti 2p-Emissionen gegenüber dem B/A-Verhältnis.

das B/A-Verhältnis ist entscheidend für die chemische Verschiebung. Die Bindungsenergie­differenzen der Sr 3d- und Ba 3d-Emissionen in Bezug auf die O 1s-Emission sind in Abb. 8.21 gegenüber dem B/A-Verhältnis aufgetragen. Für die Sr 3d-Emission zeigt sich eine ähnliche Abhängigkeit wie für die Titan-Emission. Die stöchiometrischen Schichten weisen im Schnitt ca. 200 meV geringere Bindungsenergie­differenzen im Vergleich zu den titanreichen Schichten auf. Im Gegensatz zur Titan-Sauerstoff Bindungsenergie­differenz ist aber die absolute Bindungsenergie­differenz abhängig vom Ba/Sr-Verhältnis. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Titan-Atome im Perowskit-Gitter oktaedrisch durch Sauerstoff koordiniert sind. Es wird zudem angenommen, dass auch für titanreiche Schichten diese Nahordnung bestehen bleibt [232]. In der Literatur wurden per CVD nanokristalline (Ba,Sr)TiO₃-Schichten mit einem B/A-Verhältnis von 1,04 und 1,15 hergestellt [96]. Dabei scheint die oktaedrische Koordinierung des Titans bei beiden Proben gleich zu bleiben. Bei höherem Titan-Überschuss (B/A = 1,15) zeigt sich bei der Elektronenenergieverlustspektroskopie eine Verbreiterung der ELNES-Charakteristika an Ti L_{2,3} was durch einen Verlust an Symmetrie oder einer Verzerrung der Bindungen erklärt wird [233, 234]. Der Defektmechanismus ist dabei noch ungeklärt.

Im Gegensatz dazu erfährt der A-Platz mehr Einfluss der benachbarten Barium- und Strontium-Atome, was durch eine deutliche chemische Verschiebung sichtbar wird. Die höchsten Bindungsenergie­differenzen werden für SrTiO₃ beobachtet, mit zunehmendem Ba-Gehalt sinkt diese Differenz. Für die Bindungsenergie­differenz zwischen der Ba 3d- und O 1s-Emission ist hingegen kein deutlicher Unterschied zwischen stöchiometrischen und titanreichen Schichten zu erkennen. Es muss dabei aber auch erwähnt werden, dass der Fehler bei der Bindungsenergiebestimmung höher ist, da die Ba 3d_{5/2}-Emission angefitet werden muss. Für Schichten mit geringem Ba-Gehalt ergeben sich geringere Bindungsenergie­differenzen, die mit erhöhtem Ba-Gehalt weiter ansteigen.

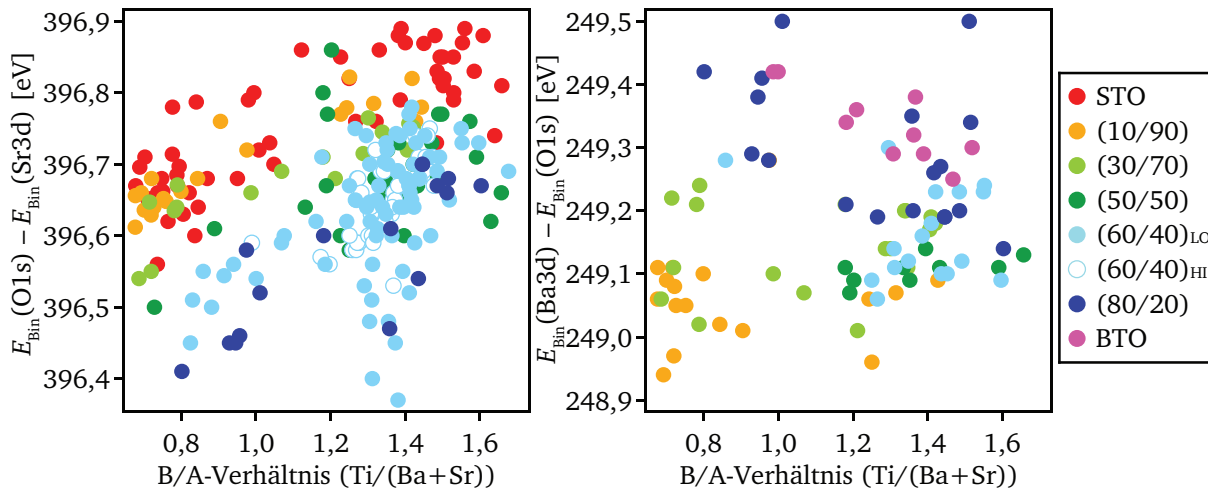


Abbildung 8.21: Links ist die Bindungsenergie­differenz zwischen O 1s- und Sr 3d-Emission und rechts die Bindungsenergie­differenz zwischen Ba 3d- und O 1s-Emission in Abhängigkeit des B/A-Verhältnisses aufgetragen. Für beide Graphen ist eine deutliche chemische Verschiebung in Abhängigkeit des Ba/Sr-Verhältnisses zu erkennen.

In Abb. 8.22 sind die zugehörigen XPS-Halbwertsbreiten für die Ti 2p_{3/2}⁻, O 1s- und Sr 3d_{5/2}⁻-Rumpfniveaumissionen in Abhängigkeit des B/A-Verhältnisses aufgetragen. Für die Ba 3d_{5/2}⁻-Emission kann diese Halbwertsbreite nur durch einen Fit bestimmt werden. Da der Fehler bei dieser Anpassung allerdings in der Größenordnung der beobachteten Differenz der Halbwertsbreite zwischen titanreichen und stöchiometrischen Schichten liegt, wird diese Emission hier nicht betrachtet.

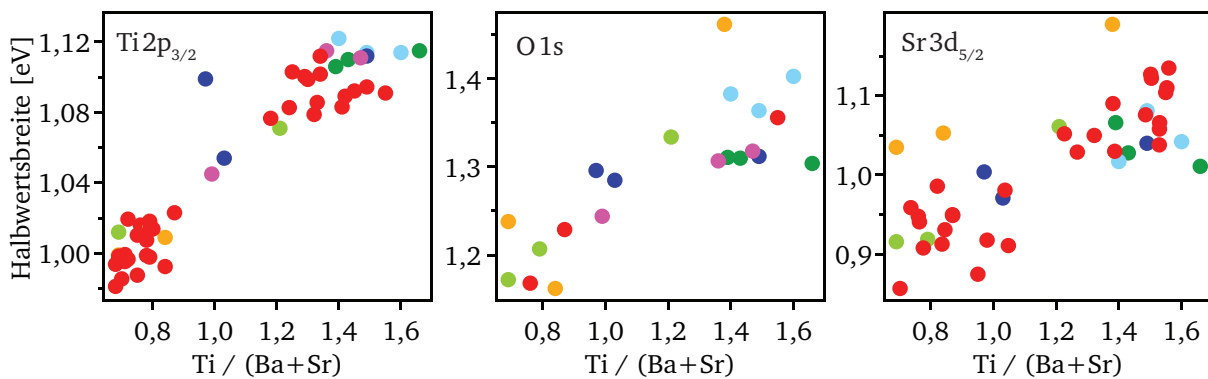


Abbildung 8.22: Aufgetragen sind die XPS-Halbwertsbreiten der jeweiligen Rumpfniveaumissionen in Abhängigkeit des B/A-Verhältnisses. Die Halbwertsbreiten der Ba 3d-Emission kann nur durch einen Fit bestimmt werden, so dass der Fehler in der Größenordnung der hier beobachteten Differenz der Halbwertsbreite zwischen titanreichen und stöchiometrischen Schichten liegt. In dieser Übersicht wurde die Ba 3d-Emission daher nicht berücksichtigt. Die Farben der Datenpunkte entsprechen der Skalierung in Abb. 8.21.

Für die Ti 2p_{3/2}⁻-Rumpfniveaumission beträgt der Unterschied in der Halbwertsbreite ca. 100 meV. Für die O 1s- und Sr 3d_{5/2}⁻-Emissionen ist dieser Unterschied etwas größer und beträgt ca. 150 meV. Für die Titan-Emission bedeutet dies, dass die Verbreiterung der Emissionslinie für titanreiche Schichten mit 100 meV kleiner als die chemische Verschiebung der O 1s- und Ti 2p-Emission

zwischen stöchiometrischen und titanreichen Schichten mit 200 meV ist. Das bedeutet, dass die Verbreiterung nicht durch eine Superposition von zwei verschiedenen BST-Phasen mit unterschiedlichem Titan-Gehalt erklärt werden kann. Die Auswertung der XPS-Ergebnisse deutet vielmehr darauf hin, dass es sich bei den untersuchten Schichten um ein einphasiges Material handelt. Die beobachteten Titan-Gehalte übersteigen aber die Gleichgewichtslöslichkeit von Titan im Perowskit-Gitter deutlich [86]. Daraus lässt sich ableiten, dass es sich bei den titanreichen Schichten möglicherweise um eine Art ungeordnete Perowskit-Phase mit einer hohen Defektkonzentration handelt. Diese könnte durch die hohen Energien, welche die abgetragenen Partikel bei der Magnetron-Kathodenzerstäubung aufweisen, ermöglicht werden. Die Energien der auf das Substrat auftreffenden Ionen liegen dabei typischerweise im Bereich von 10–40 eV [235–237].

Zur Untersuchung der lokalen Struktur von stöchiometrischen und titanreichen SrTiO₃-Schichten wurden exemplarisch für verschiedene Titan-Stöchiometrien TEM-Lamellen präpariert. Im Transmissionselektronenmikroskop wurden anschließend hochaufgelöste Bilder (HRTEM) dieser Schichten angefertigt. Diese Aufnahmen sind in Abb. 8.23 gezeigt. Das B/A-Verhältnis der gezeigten Schichten wurde mit XPS bestimmt und beträgt für die stöchiometrische Schicht 0,80 und für die titanreiche Schicht 1,50. Für die stöchiometrische Schicht ist eine Aufnahme an der unteren Platin-Grenzfläche gezeigt. Nahe dieser Grenzfläche lassen sich größere geordnete Bereiche erkennen, welche auf eine gute Anpassung zum Substrat aufgrund der ähnlichen Gitterkonstante schließen lassen. In größerer Entfernung zur Platin-Grenzfläche sind hingegen auch ungeordnete Bereiche zu erkennen. Dies könnte darauf deuten, dass ab einer gewissen Schichtdicke die Gitterverspannungen durch die Gitterfehlpassung stark zunehmen und durch die Bildung von Defekten abgebaut werden können. Für die titanreiche Schicht ist eine Aufnahme aus dem mittleren Bereich der SrTiO₃-Schicht gezeigt. Diese Schicht zeigt deutlich größere ungeordnete Bereiche, die auf eine erhöhte Dichte von Punktdefekten deuten. Für dünne SrTiO₃-Schichten mit einem Ti/Sr-Verhältnis >1, in welchen aber keine amorphen TiO₂-Bereiche erkannt wurden, werden in der Literatur häufig große Bereiche inhomogener Kontrast-Modulationen in HRTEM- und STEM-Bilder beobachtet, welche auf eine gestörte Struktur deuten und mit dem Auftreten von Punktdefekten assoziiert werden [99, 190, 238]. Als intrinsische Punktdefekte in SrTiO₃ werden dabei Leerstellen angesehen [239].

Diese erhöhte Dichte an Punktdefekten in titanreichen Schichten könnte eine mögliche Erklärung für die Beobachtung so hoher Titan-Gehalte in den hergestellten (Ba,Sr)TiO₃-Schichten darstellen. Die verwendete Methode der Schichtabscheidung, die Magnetron-Kathodenzerstäubung, stellt ausreichend Energie für die Bildung solcher Defekte zur Verfügung. Die Energien der auf das Substrat treffenden Ionen sind dabei mit 10–40 eV deutlich höher als zum Beispiel bei der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD), wo die Energie der Produkte die Reaktionsenthalpie darstellt [240], welche sich typischerweise im Bereich von 1–10 eV befindet. Eine ähnliche Interpretation liefert die Arbeit von FREEDMAN *et al.* [189]. Die Berechnungen dort legen nahe, dass titanreiche SrTiO₃-Schichten, welche per PLD abgeschieden wurden [92], durch komplizierte Defektkomplexe stabilisiert werden. Im Gegensatz dazu zeigen experimentelle Daten von SrTiO₃-Schichten, welche per MBE (engl. *molecular beam epitaxy*) abgeschieden wurden [99], eine gute Übereinstimmung mit den Berechnungen insofern, dass dort nur Strontium-Leerstellen

für die Nicht-Stöchiometrie eine Rolle spielen. Auch hier fällt auf, dass es sich bei der PLD um einen hochenergetischen Prozess handelt [241]. Die Molekularstrahlepitaxie ist dagegen ein niederenergetischer Prozess [242, 243] und wird daher weniger Punktdefekte erzeugen [241]. Die Magnetron-Kathodenzerstäubung zählt ebenfalls zu den hochenergetischen Depositionsprozessen, so dass auch hier angenommen werden kann, dass die Bildung von Defektkomplexen eine Rolle bei der Stabilisierung titanreicher Schichten spielt.

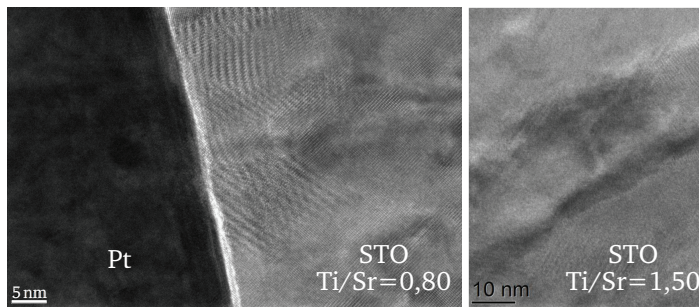
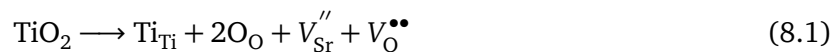


Abbildung 8.23: Hochaufgelöste TEM-Bilder (HRTEM) zweier exemplarischer SrTiO₃-Schichten, die sich deutlich in ihrer Zusammensetzung unterscheiden, welche per XPS bestimmt wurde. Dabei sind für die stöchiometrische Schicht (links) größere geordnete Bereiche erkennbar. Die titanreiche Schicht dagegen zeigt große ungeordnete Bereiche, die auf eine erhöhte Dichte von Punktdefekten deuten.

Für titanreiches SrTiO₃ ist die Bildung von Strontium-Leerstellen (V_{Sr}'' , Kröger-Vink-Notation [244]) die wahrscheinlichere Option zur Kompensation der Nichtstöchiometrie, da die Bildung von interstitiellem Titan ($\text{Ti}_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$) aufgrund der deutlich höheren Defektbildungsenthalpie energetisch nicht bevorzugt ist [245]. Die Bildung der Strontium-Leerstellen wird in der Literatur auch mit der beobachteten Gitterexpansion in Verbindung gebracht. Durch die Coulomb-Abstoßung der Sr-Leerstellen untereinander wird das Kristallgitter erweitert [190]. Wird eine Sr-Leerstelle gebildet, so muss aufgrund der Ladungsneutralität auch eine Sauerstoff-Leerstelle ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) gebildet werden [87].



Chemisch entspricht das der Entfernung von SrO aus dem Perowskit-Gitter. Der Schichtaufbau von SrTiO₃-Gitter besteht aus alternierenden Lagen A und B von SrO und TiO₂ (siehe Gleichung 8.2).



Die Sauerstoff-Atomanteil einer Schicht berechnet sich daher aus dem Anteil A der SrO-Lage sowie zweimal dem Anteil B aus der TiO₂-Lage.

$$n(\text{O}) = A + 2B \quad (8.3)$$

Die Atomanteil an Sauerstoff in der SrTiO₃- bzw. (Ba,Sr)TiO₃-Schicht ist demnach der Quotient aus der Anzahl an Sauerstoffatomen und der Anzahl der Summe aller Elemente (Gl. 8.4). Werden jeweils Strontium und Sauerstoff aus der Schicht entfernt müsste dies also in der Sauerstoff-Konzentration direkt messbar sein.

$$x(\text{O}) = \frac{1 + 2\frac{B}{A}}{2 + 3\frac{B}{A}} \quad (8.4)$$

In Abb. 8.24 ist nochmal der Sauerstoff-Atomanteil der BST-Schichten in Abhängigkeit des B/A-Verhältnisses aufgetragen (es wurden wieder nur Schichten berücksichtigt, die bei 650 °C abgeschieden wurden). Für eine nominell stöchiometrische Schicht (d. h. B/A = 1) beträgt der Sauerstoff-Atomanteil 0,60. Die rote Linie in Abb. 8.24 entspricht der Gleichung 8.4. Es ist zu erkennen, dass die Messwerte der Gleichung in guter Übereinstimmung folgen. Dabei ist die Streuung der Messwerte teilweise hoch, durch die hohe Anzahl an Messwerten kann der Trend dennoch deutlich erkannt werden. Für die Stöchiometrie der (Ba,Sr)TiO₃-Schichten bedeutet dies, dass offensichtlich der gesamte Bereich des Titan-Gehalts experimentell einstellbar ist. Durch sukzessives Entfernen von Strontium und Sauerstoff steigt der Titan-Gehalt. Auf der Sr-reichen Seite hingegen müssen TiO₂-Lagen entfernt werden. Da in dieser Arbeit keine anderen Strukturen neben der Perowskit-Struktur beobachtet wurden und die XPS-Ergebnisse auf ein einphasiges Material deuten, scheint der mit der Magnetron-Kathodenzerstäubung einstellbare Bereich der Zusammensetzung von B/A mit 0,7–1,5 vergleichsweise groß zu sein. Allerdings muss dies insofern eingeschränkt werden, da hier Oberflächen-Stöchiometrien betrachtet werden und die TEM-EDX-Untersuchungen (siehe Abschnitt 8.2) nahelegen, dass die Variation der Zusammensetzung im Volumen kleiner als an der Oberfläche ist.

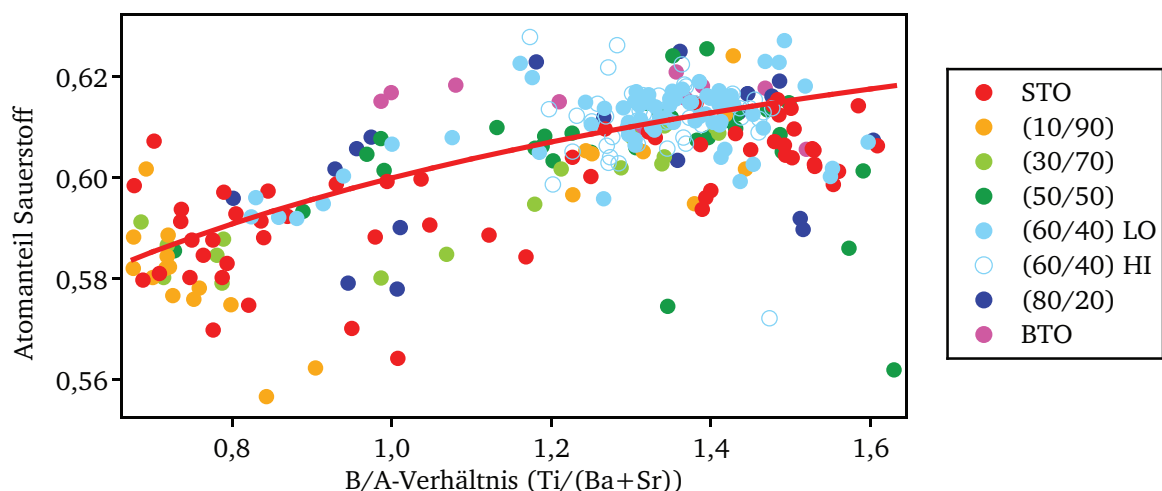


Abbildung 8.24: Aus den XPS-Messungen berechneter Sauerstoff-Atomanteil über dem B/A-Verhältnis aufgetragen. Wieder wurden nur Schichten berücksichtigt, welche bei 650 °C abgeschieden wurden.

Es konnte anhand von XPS-Untersuchungen gezeigt werden, dass es sich bei den hergestellten Schichten um einphasiges Material handelt. Diese Untersuchungen zeigen eine Übereinstimmung

mit den Experimenten von STEMMER, dass die Nahordnung bei titanreichen Schichten (d.h. die oktaedrische Titan-Koordinierung) erhalten bleibt [96]. Allerdings werden im Gegensatz zu den Untersuchungen an CVD-Schichten keine amorphen TiO_x -Phasenanteile in den Korngrenzen beobachtet. Dies kann durch die erhöhten Energien der abgeschiedenen Spezies bei der Schichtabscheidung mit der Magnetron-Kathodenzerstäubung im Vergleich zu der chemischen Gasphasenabscheidung begründet liegen. Die Untersuchungen der Sauerstoff-Atomanteile der hergestellten Schichten deuten zusätzlich darauf hin, dass der Titan-Überschuss kontinuierlich durch die Bildung von (Ba,Sr)- und Sauerstoff-Leerstellen Defektpaaren variiert wird. Um diese Bereiche der Zusammensetzung zu erreichen sind allerdings passende Depositionsparameter notwendig. Die hohe Dichte an Punktdefekten ist an den exemplarischen HRTEM-Bilder zu erkennen (siehe Abb. 8.23). Analog zu den Ergebnissen von BROOKS *et al.* [99] kann die „titanreiche“ Phase als eine ungeordnete (engl. *disordered*) Perowskit-Phase betrachtet werden.

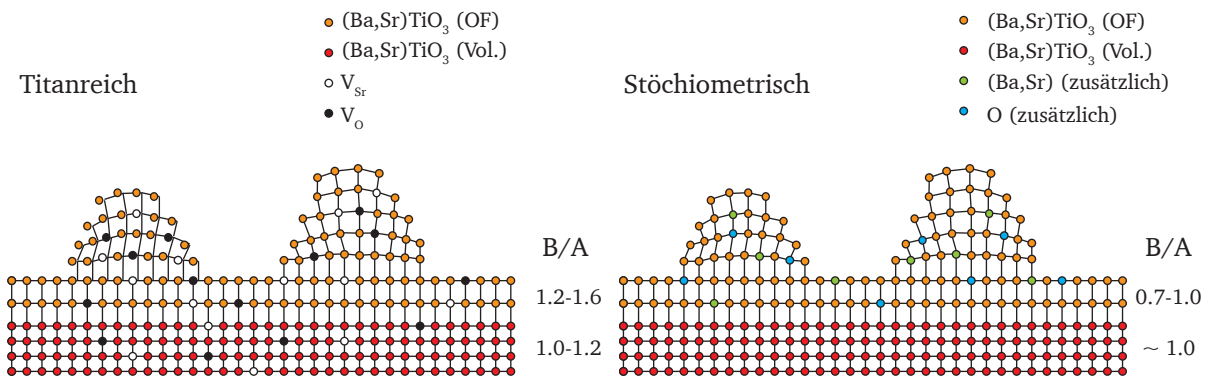


Abbildung 8.25: Schematische Darstellung der Oberflächenzusammensetzung von stöchiometrischen und titanreichen Schichten. Eine Spannungsrelaxation ist an der Oberfläche durch Inselbildung oder eine Aufrauung erleichtert. Es wird vermutet, dass dieser Effekt sowohl für titanreiche als auch stöchiometrische Schichten auftritt. Dies könnte die Unterschiede der Oberflächenzusammensetzung im Vergleich zum Volumen erklären.

Die Variation des B/A-Verhältnisses an der Oberfläche ist deutlich größer als im Volumen der Probe (vgl. Abb. 8.5). Dies könnte auf eine Spannungsrelaxation zurückzuführen sein, welche an der Oberfläche durch Inselbildung oder eine Aufrauung der Oberfläche erleichtert ist [246]. Die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der verwendeten Materialien können zu Verspannungen in der (Ba,Sr) TiO_3 -Schicht führen. Es ist darüber hinaus akzeptiert, dass durch die hochenergetische Kathodenzerstäubung Druckspannungen während der Deposition in die Schicht eingebracht werden [178, 247]. Es ist möglich, dass es sowohl für titanreiche als auch stöchiometrische Schichten zu einer Aufrauung der Oberfläche kommt, was eine Oberflächenregion mit einer abweichenden Zusammensetzung im Vergleich zum Volumen der Probe erklären könnte. Dies ist schematisch in Abb. 8.25 gezeigt. Dabei ist es wahrscheinlich, dass ionische Kristalle wie (Ba,Sr) TiO_3 größere interne Spannungen aufweisen als zum Beispiel Metalle, da sie eine höhere Peierls-Nabarro-Spannung aufweisen, welche die Hauptbarriere gegen eine Bildung von Versetzungen zur Spannungsrelaxation darstellt [248]. Die Aufrauung der Oberfläche der (Ba,Sr) TiO_3 -Schichten könnte auch den Grund dafür darstellen, dass keine epitaktischen Schichten hergestellt werden können. Zur Vermeidung der Spannungen, welche durch den Depositionsprozess

induziert werden können, bieten sich *off-axis* Geometrien bei der Kathodenzerstäubung [102], hohe Distanzen zwischen Target und Substrat [249] oder hohe Prozessdrücke [250] an. Epitaktische (Ba,Sr)TiO₃-Schichten wurden mit der Hochdruck-Kathodenzerstäubung hergestellt (Prozessdruck 27 Pa), wobei die Depositionsraten im Bereich von 3–16 nm pro Stunde lagen [250]. Im Vergleich dazu lagen die verwendeten Depositionsraten in dieser Arbeit mit 0,5–6 nm pro Minute beträchtlich höher.

8.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die chemische Zusammensetzung der dünnen Ba_xSr_{1-x}TiO₃-Schichten näher untersucht. Erste XPS-Untersuchungen haben gezeigt, dass sich die Schichten teilweise deutlich in ihrem Kationenverhältnis unterscheiden. Diese Änderungen sind auch in den XPS-Rumpfniveaumissionen zu erkennen. Wird das B/A-Verhältnis (also das Verhältnis von Titan zu Barium plus Strontium) betrachtet so zeigt sich, dass die Schichten entweder Werte von 0,7–1,0 oder von 1,2–1,6 aufweisen. Aufgrund dieser Beobachtung wurden die Schichten als „stöchiometrisch“ bzw. „titanreich“ bezeichnet.

Da die Informationstiefe von XPS-Untersuchungen nur 5–10 nm beträgt, wurden TEM-Untersuchungen an speziell präparierten STO-Querschnitten durchgeführt. Eine untersuchte „titanreiche“ Probe wies dabei laut XPS ein B/A-Verhältnis von 1,50 auf. Die EDX-Messung an mehreren Messpunkten des TEM-Querschnitts ergab für diese Probe einen Mittelwert für das B/A-Verhältnis von 1,19. Eine, laut XPS, „stöchiometrische“ Probe mit einem B/A-Verhältnis von 0,75 zeigte dagegen bei den EDX-Messungen ein ausgeglichenes Ti/Sr-Verhältnis nahe 1. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Variation der absoluten Volumen-Kationenverhältnisse deutlich geringer ist als dies an der Oberfläche beobachtet wird. Dennoch zeigen die TEM-Messungen auch, dass eine Einteilung der hergestellten Schichten in titanreich und stöchiometrisch auch im Volumen plausibel ist. Von einer homogenen Zusammensetzung entlang der Schichtnormalen kann aber, gerade im Bereich der Oberfläche, nicht ausgegangen werden.

Bei der Magnetron-Kathodenzerstäubung von Ba_xSr_{1-x}TiO₃ stellt die Kontrolle der Stöchiometrie die größte Herausforderung da. Daher ist die Kenntnis der verschiedenen möglichen Einflüsse unerlässlich und wurde daher detailliert untersucht. Zusammenfassend wurden folgende Abhängigkeiten festgestellt:

① **Depositionsrate:** Für den Großteil der hergestellten Schichten wurde nur der Substrat-Target-Abstand verändert, die übrigen Parameter wurden konstant gehalten. Wird für diese Schichten die Depositionsrate gegen das B/A-Verhältnis aufgetragen zeigt sich, dass stöchiometrische Schichten nur unterhalb eines gewissen Grenzwertes für die Depositionsrate hergestellt werden können. Im Falle der hier verwendeten Standard-Depositionsparameter ($T_{\text{sub}} = 650\text{ °C}$, $p = 4\text{ Pa}$, $P = 50\text{ W RF}$, 99% Ar / 1% O₂) beträgt dieser Grenzwert circa 2 nm/min. Für andere Prozessparameter scheint es wahrscheinlich, dass sich die Grenzwerte der Depositionsrate für die Ausbildung titanreicher bzw. stöchiometrischer Schichten verändern. Als Erklärung für die Abhängigkeit der Zusammensetzung von der Depositionsrate scheint die Theorie der Re-Evaporation

wahrscheinlich. Treffen die herausgelösten Elemente wie Barium, Strontium und Titan auf die Substratoberfläche, so müssen sie dort oxidiert werden um an die wachsende Schicht gebunden zu werden. Barium und Strontium weisen im Vergleich zu Titan hohe Dampfdrücke auf, so dass eine Re-Evaporation von Barium und / oder Strontium wahrscheinlicher ist als für Titan. Durch eine Oxidation der metallischen Atome an der Substratoberfläche werden vergleichsweise stabile Oxide mit geringen Dampfdrücken gebildet. Dieser Prozess scheint also für die Ausbildung einer Nichtstöchiometrie entscheidend zu sein. Bei hohen Depositionsraten trifft eine hohe Anzahl metallischer Spezies auf die Oberfläche und kann wohl nicht schnell genug oxidiert werden. Als Folge dampfen Barium und Strontium teilweise wieder von der Oberfläche ab und es resultiert eine titanreiche Schicht. Wird die Depositionsrate hingegen reduziert, z. B. durch die Erhöhung des Substrat-Target-Abstands, so können auch Barium oder Strontium schnell genug als Oxid chemisch an die Oberfläche gebunden werden. Über die Depositionsrate kann also eindeutig Einfluss auf die Schichtzusammensetzung genommen werden.

② **Barium- bzw. Strontium-Gehalt:** Das Verhältnis von Barium zu Strontium im Target wirkt sich ebenfalls auf die Schichtzusammensetzung aus. Dies kann mit den leicht unterschiedlichen Dampfdrücken von Barium und Strontium erklärt werden. Stöchiometrische Schichten sind im Vergleich zur nominellen Target-Zusammensetzung eher an Barium verarmt, die titanreichen Schichten hingegen weisen eher ein ähnliches Ba/Sr-Verhältnis auf wie es im Target vorliegt. Ein leichter Trend ist zu erkennen, dass für Targets mit hohem Barium-Gehalt bevorzugt Strontium in der Schicht eingebaut wird. Allerdings weichen die Schichten des $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ -Targets von diesem Trend ab. Es ist möglich, dass hier auch andere Eigenschaften des Targets wie z. B. Reinheit, Dichte und Sauerstoff-Gehalt eine Rolle spielen.

③ $E_{\text{F}}-E_{\text{VBM}}$: Die Experimente in diesem Kapitel zeigen, dass ein Zusammenhang zwischen energetischer Lage des Fermi-Niveaus und Schichtzusammensetzung nicht ausgeschlossen werden kann. Stöchiometrische Schichten zeigen leicht niedrigere Fermi-Niveaus im Vergleich zu den titanreichen Schichten. Es wird keine stöchiometrische Schicht mit einem Fermi-Niveau $> 2,8$ eV über VB beobachtet, dagegen werden zahlreiche titanreiche Schichten mit Fermi-Niveaus im Bereich von $2,8-3,1$ eV über VB beobachtet. Bei den stöchiometrischen Schichten werden auch niedrige Fermi-Niveaus $< 2,3$ eV beobachtet, für die titanreichen Schichten stellen $2,3$ eV über VB die untere Grenze dar. Es muss allerdings erwähnt werden, dass die Streuung der Messwerte vergleichsweise hoch ist und so nur eine leichte Tendenz für die Abhängigkeit zu erkennen ist. Die Sortierung der Fermi-Niveaus nach Target-Zusammensetzung (siehe Abb. 8.6) zeigt jedoch, dass ein Trend für höhere Fermi-Niveaus mit steigendem Barium-Gehalt deutlich zu erkennen ist. Besonders deutlich ist der Einfluss für die beiden nominell gleich zusammengesetzten $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Targets zu erkennen. Durch SIMS-Messungen konnte eine unterschiedliche nicht beabsichtigte Dotierung in den Targets nachgewiesen werden, wodurch sich offenbar die energetische Lage des Fermi-Niveaus stark verändert. Mit dem (60/40)-Target, das die höheren Fermi-Niveau-Positionen aufweist (BST_{HI}), konnten fast ausschließlich titanreiche Schichten hergestellt werden. Das BST_{LO} -Target dagegen weist niedrigere Fermi-Niveaus auf, mit diesem Target konnten auch mehrere stöchiometrische Schichten hergestellt werden.

4 **Sauerstoffpartialdruck:** Wird bei konstanten Depositionsparametern lediglich die Prozessgaszusammensetzung von Argon und Sauerstoff verändert, kann dadurch die Zusammensetzung in der Schicht verändert werden. Diese Ergebnisse befinden sich damit im Einklang mit der Theorie der Re-Evaporation, da die Oxidation von Barium und Strontium entscheidend für die Schichtbildung ist. Wird nun mehr Sauerstoff im Prozessgas angeboten, steigt die Wahrscheinlichkeit einer Oxidation der metallischen Spezies an der Substratoberfläche. Dabei scheint die Position des Sauerstoff-Einlasses ebenfalls eine Rolle zu spielen, d. h. ob z. B. der Sauerstoff das Plasma passieren muss oder nicht. In Abschnitt 7.5 konnte außerdem gezeigt werden, dass sich der erhöhte Sauerstoffpartialdruck im Prozessgas auf die kristalline Qualität der Schichten auswirkt. Weitere Untersuchungen sind allerdings nötig um den Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die Schichtzusammensetzung noch genauer zu verstehen.

5 **Substratorientierung:** SrTiO₃-Schichten wurden auf den drei *low-index* Pt-Oberflächen bei verschiedenen Depositionsabständen abgeschieden. Es ist zu erkennen, dass die Zusammensetzung von der Substratorientierung abhängt. Allerdings scheint auch hier die Depositionsrate entscheidend dafür zu sein, ab welcher Rate der Einfluss der Substratorientierung dominiert. Bei hohen Depositionsraten sind die SrTiO₃-Schichten weiter titanreich. Erst bei niedrigen Depositionsraten zeigt sich, dass simultan abgeschiedene Schichten auf verschiedenen Substraten sich deutlich in der Zusammensetzung unterscheiden. Diese Abhängigkeit ist für das gesamte System Ba_xSr_{1-x}TiO₃ zu beobachten. Allerdings ist nicht zu beobachten, dass eine bestimmte Substratorientierung nur zu titanreichen oder stöchiometrischen Schichten führt. Für das Verständnis sind weiterführende Untersuchungen, besonders an epitaktischen Schichten, notwendig. Dennoch konnte gezeigt werden, dass eine Abhängigkeit von der Substratorientierung für die Ausbildung von nicht-stöchiometrischen Schichten besteht, was zuvor noch nicht in der Literatur berichtet wurde. Eine mögliche Erklärung für diese Abhängigkeit wäre der unterschiedliche Sauerstoffbedarf der verschieden orientiert wachsenden Schichten.

Mit Hilfe dieser beobachteten Abhängigkeiten kann die Kontrolle der (Ba,Sr)TiO₃-Stöchiometrie für zukünftige Schichten erleichtert werden. Allerdings muss dabei beachtet werden, dass unter Umständen einzelne Faktoren die Zusammensetzung dominieren. Ist zum Beispiel die Depositionsrate sehr hoch, scheint die Substratorientierung keinen Einfluss auf die Stöchiometrie zu nehmen. Zur Interpretation einzelner Einflussgrößen müssen daher alle möglichen Depositionsparameter und deren Wechselwirkungen betrachtet werden, was einen erheblichen experimentellen und empirischen Aufwand mit sich bringt.

Die XPS-Untersuchungen zeigen, dass es sich bei den hergestellten Schichten um einphasiges Material handelt. Dabei scheint die Nahordnung, d. h. eine oktaedrische Titan-Koordinierung bei den titanreichen Schichten erhalten zu bleiben. Im Vergleich zu (Ba,Sr)TiO₃-Schichten, welche per CVD abgeschieden wurden [96], können keine amorphen TiO_x-Bereiche in den Korngrenzen nachgewiesen werden. Als Ursache kommen dabei die stark unterschiedlichen Energien der abgeschiedenen Spezies bei Magnetron-Kathodenzerstäubung und chemischer Gasphasenabscheidung infrage. Der Titan-Überschuss der (Ba,Sr)TiO₃-Schichten kann dabei wahrscheinlich über die

kontinuierliche Bildung von Barium/Strontium- und Sauerstoff-Leerstellen Defektpaaren variiert werden. Die titanreiche Phase kann als eine ungeordnete Perowskit-Phase beschrieben werden.

9 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Im folgenden Kapitel werden die elektrischen und dielektrischen Eigenschaften der hergestellten (Ba,Sr)TiO₃-Schichten vorgestellt und diskutiert. Dabei erfolgte die elektrische Charakterisierung durch Strom-/Spannungsmessungen an den Pt/BST/Pt-Kondensatoren. Die Ergebnisse sind in Abschnitt 9.1 gezeigt. Der Fokus dieses Kapitels liegt allerdings auf der Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften der (Ba,Sr)TiO₃-Schichten (Abschnitt 9.2), welche mit Hilfe der Impedanzspektroskopie charakterisiert wurden.

Das Kapitel schlägt dabei den Bogen zu den Ergebnissen aus den ersten drei Kapiteln. Die Qualität der unteren Platin-Elektroden (siehe Kapitel 6) wird mit den elektrischen Eigenschaften der Bauteile korreliert. Struktur (Kapitel 7) und Zusammensetzung (Kapitel 8) der (Ba,Sr)TiO₃-Schichten können einen starken Einfluss auf die dielektrischen Eigenschaften haben. Auch diese Zusammenhänge werden beleuchtet und diskutiert.

9.1 Elektrische Charakterisierung der BST-Kondensatoren

Nach der Deposition der (Ba,Sr)TiO₃-Schichten wurden die oberen Platin-Kontakte *ex situ* auf der dielektrischen Schicht abgeschieden. Die Struktur dieser Parallelplatten-Kondensatoren Pt/(Ba,Sr)TiO₃/Pt ist in Abb. 5.5 schematisch gezeigt. Die elektrische Charakterisierung der Kondensatoren erfolgte durch Strom-/Spannungsmessungen. Ein Teil der Messungen wurde direkt nach der Pt-Abscheidung der oberen Elektrode durchgeführt, der Großteil der Messungen wurde jedoch erst nach einer Sauerstoff- und Temperatur-Behandlung durchgeführt. In diesem Schritt wurden die Kondensatoren für eine Stunde bei 500 °C und 0,5 Pa reiner Sauerstoff-Atmosphäre geheizt, die gezeigten Messungen sind entsprechend gekennzeichnet.

Zwei exemplarische Strom-/Spannungsmessungen sind in Abb. 9.1 gezeigt. Dabei ist nicht der gemessene Strom gegen die Spannung aufgetragen, sondern die Stromdichte j in A/cm² gegen das elektrische Feld E in kV/cm. Die Größen können bei bekannter Elektrodengröße und Dicke des Dielektrikums direkt berechnet werden. Die jE -Kennlinien ermöglichen auch bei unterschiedlicher Schichtdicke des Dielektrikums oder verschiedenen Elektrodengrößen eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse. Dabei muss beachtet werden, dass es sich um ein mittleres elektrisches Feld handelt, wenn von einem konstanten elektrischen Feld ausgegangen wird. Beim Auftreten von raumladungsbegrenzten Strömen (engl. *space charge limited currents*, SCLC), einer feldabhängigen Permittivität und einer Variation der Schichtdicke ist dies nicht der Fall. Die Kontaktierung der unteren und oberen Elektrode erfolgte dabei in dieser Arbeit immer nach der gleichen Konvention. Bei angelegter negativer Spannung erfolgte die Injektion der Elektronen über die untere Elektrode,

d. h. die Pt/BST-Grenzfläche, bei einer positiven Spannung werden die Elektronen über die obere Elektrode injiziert (BST/Pt-Kontakt). Die gezeigten jE -Kennlinien sind immer ein Resultat aus mehreren gemessenen Kontakten auf einer Probe, wobei ein repräsentativer Kontakt ausgewählt wurde. Die beiden in Abb. 9.1 dargestellten jE -Kennlinien zeigen den Verlauf der Stromdichte über dem elektrischen Feld für den selben $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ -Kondensator, bei welchem Pt(100) die untere Elektrode darstellt. Dabei sind die Messungen direkt nach der Abscheidung der Pt-Top-Elektrode und nach dem Ausheizschritt gezeigt. Es ist deutlich ein scharfes Absinken der Stromdichte bei ca. $\pm 150 \text{ kV/cm}$ zu erkennen. Diese können den Nulldurchgängen und damit dem Vorzeichenwechsel des Stroms zugeordnet werden. Dieses Phänomen ist auf das Relaxationsverhalten der Probe zurückzuführen, was vor allem für Kontakte mit einer geringen Injektion beobachtet wird, da die Relaxationszeit proportional zum Produkt aus Probenwiderstand und Kapazität ist. Ist die Relaxation noch nicht abgeschlossen, d. h. ist die Wartezeit der jeweiligen Messpunkte zu gering, verschiebt sich der Nulldurchgang von $U=0$ bzw. $E=0$ zu endlichen Werten. Im Fall dieser Arbeit wurde für die Strom-/Spannungsmessung aus Zeitgründen nur eine Messdauer (*delay time*) von 1 s verwendet, so dass die verschobenen Nulldurchgänge bei allen gezeigten Messungen zu beobachten sind. Zudem liegt der Fokus der elektrischen Charakterisierung mehr auf der Untersuchung der Leckstromdichte, welche eine wichtige Kenngrößen für steuerbare Dünnschicht-Kondensatoren darstellt. Eine Untersuchung des Relaxationsverhaltens findet sich in der Arbeit von BAYER [16]. Dort wurde auch aus der Kapazität des betrachteten Bauteils und dem parallelen Widerstand die Relaxationszeit für vergleichbare BST-Dünnschichten auf größer als 100 s abgeschätzt. Die Relaxationszeit von Perowskiten kann bei Raumtemperatur Werte von bis zu 1000 s erreichen [251], was aber nur für ausreichend geringe Spannungen gilt, da sich für BST-Kondensatoren sowohl die Kapazität als auch der parallele Widerstand mit absteigender Spannung durch die feldabhängige Permittivität ändern [2, 7].

Beide jE -Kennlinien in Abb. 9.1 zeigen bei negativem Feld einen ähnlichen Verlauf mit einer Leckstromdichte von ca. $5 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ bei -500 kV/cm . Die Nulldurchgänge sind auf der negativen Feldseite leicht gegeneinander verschoben. Der Ausheizvorgang beeinflusst somit die Injektion der Elektronen über den unteren Kontakt in die BST-Schicht nur geringfügig. Bei positivem elektrischem Feld hingegen lassen sich deutliche Unterschiede zwischen beiden Kennlinien erkennen. Die Messung des Kondensators direkt nach der Pt-Schichtabscheidung zeigt eine deutlich höhere Leckstromdichte von $5 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$. Nach dem Ausheizvorgang sinkt diese Leckstromdichte auf ungefähr $5 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ bei $+500 \text{ kV/cm}$. Die jE -Kennlinie zeigt also nach dem Ausheizen einen symmetrischen Verlauf. Die Injektion der Elektronen über den oberen Kontakt ist demnach stark von den Depositionsbedingungen bzw. der Behandlung dieser Grenzfläche abhängig.

In XPS-Grenzflächenexperimenten konnte gezeigt werden, dass die Schottky-Barrierenhöhe φ_B für die BST/Pt-Grenzfläche direkt nach der Abscheidung 0,5 eV beträgt [79]. Nach einem Ausheizschritt von $400 \text{ }^\circ\text{C}$ in O_2 erhöht sich die Schottky-Barrierenhöhe φ_B auf 1,0 eV, was der Barrierenhöhe für die Deposition von BST auf Pt (sprich der Schottky-Barrierenhöhe am unteren Kontakt) entspricht [79]. Durch den Ausheizschritt ergeben sich somit für beide Pt-Grenzflächen symmetrische Barrierenhöhen, was durch die annähernd symmetrische jE -Kennlinie des ausgeheizten Kondensators bestätigt wird. Als Ursache für die Variation der Barrierenhöhe am $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3/\text{Pt}$ -Kontakt

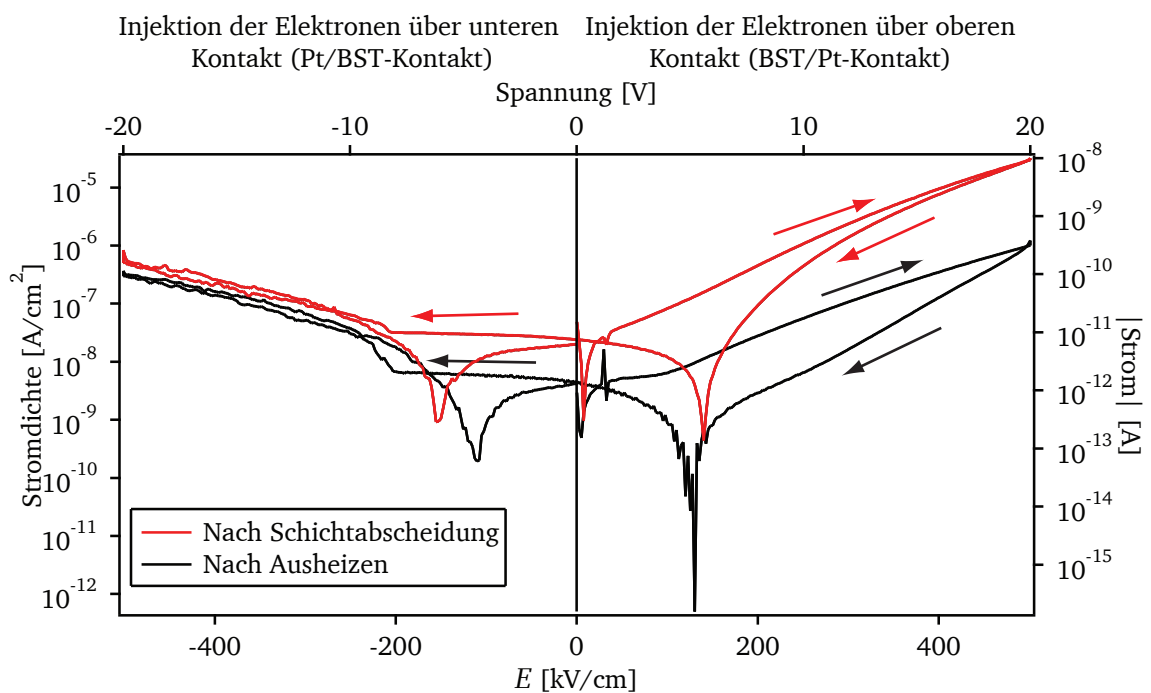


Abbildung 9.1: Gezeigt sind zwei jE -Kennlinien für den selben $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ -Kondensator, wobei eine Messung direkt nach der Abscheidung der Pt-Top-Elektrode durchgeführt wurde und die zweite Messung nach einem einstündigem Ausheizschritt bei $500^\circ C$ und $0,5 Pa O_2$. Oben ist die angelegte Spannung aufgetragen, rechts der absolute Strom. Die Schichtdicke der $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ -Schicht beträgt $399 nm$ und der Elektrodendurchmesser der oberen Pt-Elektrode weist einen Durchmesser von $200 \mu m$ auf. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Ausheizschritt lediglich die Injektion der Elektronen am oberen $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3/Pt$ -Kontakt beeinflusst. Die Pfeile markieren die Kurven für ansteigende Spannungen bzw. abfallende Spannungen.

wird eine Änderung der Grenzflächendefektkonzentration angenommen. Bei der Abscheidung von Pt auf BST kommt es zu einer Reduzierung des BST, was durch das Auftreten von Ti^{3+} -Zuständen in XP-Spektren von Pt/BST-Grenzflächen nachgewiesen wurde [14]. Es ist wahrscheinlich, dass eine erhöhte Konzentration an Sauerstoffleerstellen zur Abnahme der Barriernhöhe führt, da Sauerstoffleerstellen Zustände nahe des Leitungsbandminimums bilden [252]. Durch den Ausheizvorgang kann die Konzentration der Sauerstoffleerstellen reduziert werden, was zu einer höheren Barriernhöhe führt. Es konnte bereits gezeigt werden, dass dieser Vorgang reversibel ist [14].

Im Folgenden werden nur noch jE -Kennlinien von ausgeheizten Kondensatoren gezeigt. Dabei liegt der Fokus auf den minimal möglichen Leckstromdichten, welche für die hergestellten Kondensatoren erreicht werden konnten. Gezeigt sind dabei Kennlinien für Schichten auf den drei Pt-Orientierungen: Pt(100), Pt(110) und Pt(111) für sieben verschiedene BST-Target-Zusammensetzungen. Die drei Schichten wurden dabei jeweils simultan bei einem Depositionsabstand von $d_{\text{st}} = 10 \text{ cm}$ und 650 °C abgeschieden. Angegeben sind zusätzlich noch die per XPS gemessenen Fermi-Niveau-Positionen E_{F} sowie die Zusammensetzung, d. h. das B/A-Verhältnis. Die Skalierung der Graphen ist zur besseren Vergleichbarkeit jeweils gleich gewählt, mit Ausnahme des Graphen für die BaTiO_3 -Kondensatoren. Die jE -Kennlinien für die STO-, (10/90)-, (30/70)- und (50/50)-Schichten sind in Abb. 9.2 gezeigt. Aufgrund der unterschiedlichen BST-Schichtdicken ergeben sich unterschiedliche maximale elektrische Feldstärken.

Die jE -Kennlinien der SrTiO_3 -Schichten zeigen alle einen ähnlichen symmetrischen Verlauf. Die maximale Stromdichte schwankt im Bereich von $5 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ bis $5 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$. Auch hier zeigen die Kennlinien die typische Verschiebung des Nulldurchgangs. Alle drei Schichten zeigen in der XPS-Messung ein nahezu identisches Fermi-Niveau, die Zusammensetzung unterscheidet sich jedoch deutlich. Die STO-Schicht auf Pt(110) ist titanreich, während die anderen beiden Schichten auf Pt(100) und Pt(111) stöchiometrisch sind. Es zu erkennen, dass sich hier die Unterschiede in der Zusammensetzung nicht auf die elektrischen Eigenschaften bzw. die Grenzflächeneigenschaften auswirken. Ein ähnliches Verhalten kann auch für die anderen Zusammensetzungen beobachtet werden. Auch für die $\text{Ba}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{TiO}_3$ -, $\text{Ba}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$ - und $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ -Kondensatoren zeigen sich nur geringe Abweichungen in den jE -Kennlinien. Ein Zusammenhang zwischen Stöchiometrie der Schicht und elektrischen Eigenschaften kann auch hier nicht beobachtet werden. Für die $\text{Ba}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{TiO}_3$ -Kondensatoren ist zu erkennen, dass die Stromdichte sich in Abhängigkeit des Fermi-Niveaus ändert, d. h. höhere Fermi-Niveaus führen zu erhöhten Stromdichten. Diese Abhängigkeit wird allerdings nicht immer konsistent beobachtet, z. B. zeigen sowohl die $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ - als auch $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ -Kondensatoren ein abweichendes Verhalten. Deutlich zu erkennen ist dagegen, dass die Schichten mit den höchsten gemessenen Fermi-Niveaus, die BaTiO_3 -Schichten mit $E_{\text{F}} - E_{\text{VBM}}$ von 2,9 eV bis 3,1 eV auch deutlich die höchsten Stromdichten aufweisen. Dieser Zusammenhang zwischen Fermi-Niveau und Leckstromdichte wurde auch von SCHAFRANEK beobachtet [14].

Ein deutlicher Zusammenhang zwischen Stöchiometrie und elektrischen Eigenschaften ist nicht zu erkennen. Es wird angenommen, dass andere Effekte, wie die Leitfähigkeit der Schicht oder die Grenzflächeneigenschaften, den Stromtransport bzw. die elektrischen Eigenschaften dominieren.

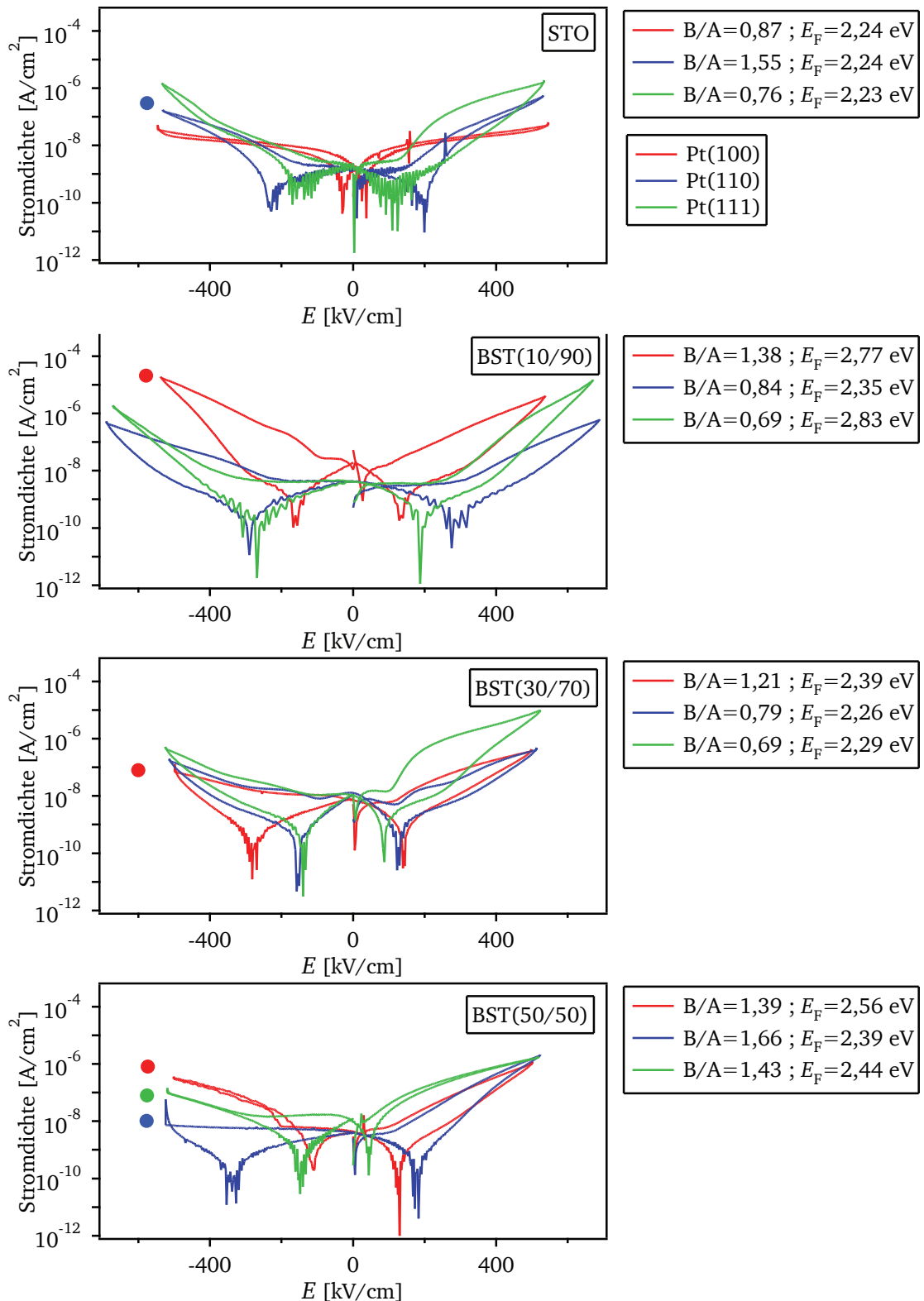


Abbildung 9.2: Dargestellt sind jE -Kennlinien für jeweils drei Kondensatoren mit den dielektrischen Materialien SrTiO_3 , $\text{Ba}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{TiO}_3$, $\text{Ba}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$ und $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$. Die dielektrischen Schichten wurden simultan auf Pt(100), Pt(110) und Pt(111) abgeschieden. Gezeigt sind die Kennlinien nach dem Ausheizschritt. Alle Graphen haben die gleiche Skalierung. Die energetische Lage des Fermi-Niveaus $E_F - E_{\text{VBM}}$ sowie das B/A-Verhältnis aus der XPS-Messung sind angegeben. Die farbigen Punkte im Graph kennzeichnen die titanreichen Schichten.

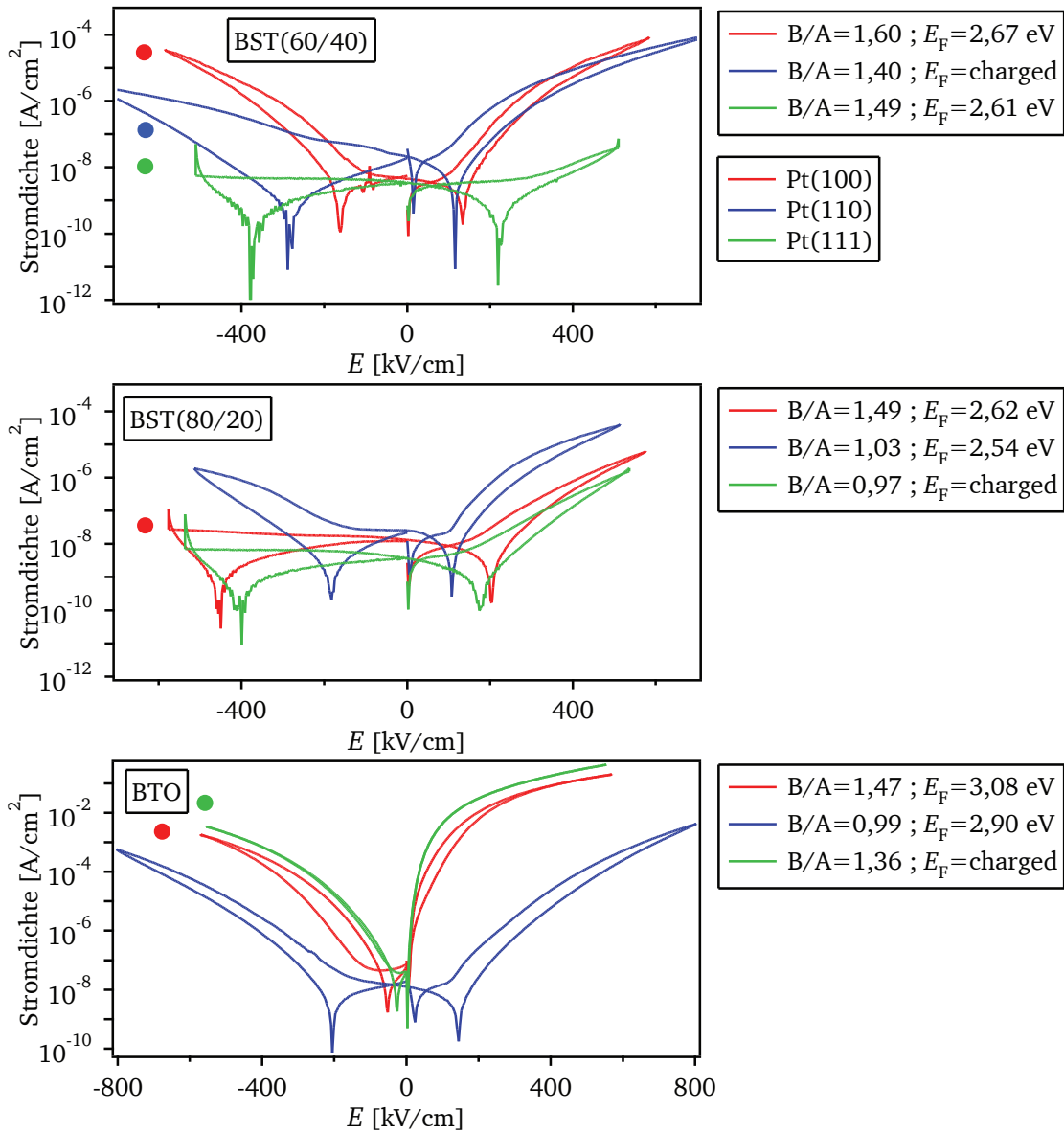


Abbildung 9.3: Dargestellt sind jE -Kennlinien für jeweils drei Kondensatoren mit den dielektrischen Materialien $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$, $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ und BaTiO_3 . Die dielektrischen Schichten wurden simultan auf Pt(100), Pt(110) und Pt(111) abgeschieden. Gezeigt sind die Kennlinien nach dem Ausheizschritt. Die Graphen der Messungen von $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ - und $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ -Kondensatoren haben die gleiche Skalierung. Für die BaTiO_3 -Kondensatoren wurde eine andere Skalierung verwendet. Die energetische Lage des Fermi-Niveaus $E_F - E_{\text{VBM}}$ sowie das B/A-Verhältnis aus der XPS-Messung sind angegeben. Bei drei Proben konnte das Fermi-Niveau aufgrund einer unzureichenden Kontaktierung der BST-Schicht auf dem Probenträger nicht bestimmt werden (gekennzeichnet mit *charged*). Die farbigen Punkte im Graph kennzeichnen die titanreichen Schichten.

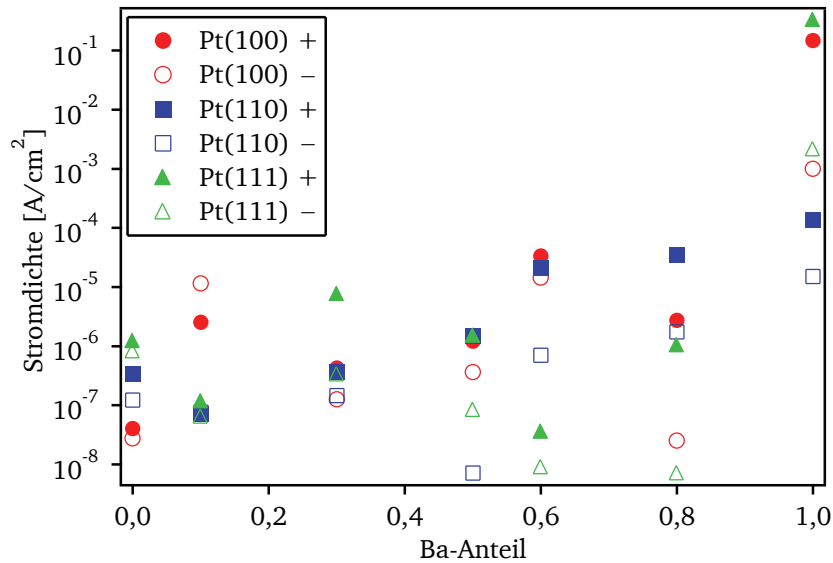


Abbildung 9.4: Zusammenfassung der maximalen Stromdichten bei 500 kV/cm aller Proben aus den Abbildungen 9.2 und 9.3. Die Stromdichte wurde dabei für positive Felder (Injektion der Elektronen über den oberen Kontakt BST/Pt, geschlossene Symbole) und negative Felder (Injektion der Elektronen über den unteren Kontakt Pt/BST, offene Symbole) abgelesen.

Der Einfluss dieser Faktoren müsste für systematische Untersuchungen zunächst ausgeschlossen werden, was für die vorliegenden Probenserien nicht gegeben war.

In Abb. 9.4 sind die Stromdichten aller untersuchten Proben nochmals in Abhängigkeit der Zusammensetzung und Substratorientierung zusammengefasst. Die Stromdichte wurde dabei für alle Proben bei einer Feldstärke von ± 500 kV/cm abgelesen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die BaTiO₃-Kondensatoren die höchsten Stromdichten aufweisen. Dies kann im Zusammenhang mit den hohen Fermi-Niveau-Positionen der Schichten stehen, welche z.B. durch eine sehr geringe Akzeptorverunreinigung oder ein sauerstoffarmes Target hervorgerufen werden könnten. Allgemein kann eine leichte Zunahme der Stromdichten von SrTiO₃ bis zu Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO₃ festgestellt werden. Dieser Trend erinnert damit an die kontinuierliche Erhöhung der Fermi-Niveau-Positionen mit steigendem Barium-Gehalt (vergleiche Abb. 8.6). Darüber hinaus ist zu erkennen, dass die höheren Stromdichten fast durchweg für den oberen BST/Pt-Kontakt beobachtet werden (d. h. die positive Spannung wird am unteren Kontakt angelegt, geschlossene Symbole in Abb. 9.4). Die Stromdichten am unteren Pt/BST-Kontakt zeigen im Durchschnitt bis zu einer Größenordnung kleinere Stromdichten. Eine Erklärung für dieses Verhalten kann die niedrige Rauigkeit der unteren Platin-Elektroden darstellen (vgl. Abb. 6.9). Für die gewählte Pt-Schichtdicke von 150 nm wurde nur ein sehr geringes *hillock*-Wachstum festgestellt. *Hillocks* können zu Spannungsspitzen führen und dadurch die Injektion in das Dielektrikum fördern. Der obere BST/Pt-Kontakt hingegen ist durch die erhöhte Rauigkeit der BST-Schichten deutlich unregelmäßiger, so dass hier lokale Spannungserhöhungen nicht ausgeschlossen werden können. Die Werte der Stromdichten für den unteren Pt/BST-Kontakt liegen für den Großteil der hergestellten Kondensatoren zwischen $1 \cdot 10^{-6}$ A/cm² und $1 \cdot 10^{-8}$ A/cm² bei 500 kV/cm (die Ba_{0,1}Sr_{0,9}TiO₃- und Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃-Schichten auf Pt(100) weichen von diesem Verhalten ab und zeigen Stromdichten von ca. $1 \cdot 10^{-5}$ A/cm²). Die

Leckstromdichten liegen damit im Bereich der niedrigsten Literaturwerte von ca. $1 \cdot 10^{-7}$ A/cm² bei 500 kV/cm [104, 185, 253], was allgemein als ein Richtwert für eine Verwendung des Kondensators als Mikrowellenbauteil gilt [24].

9.2 Dielektrische Charakterisierung der BST-Kondensatoren

Die Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften wurden mit Hilfe von frequenz- und spannungsabhängigen Impedanzmessungen durchgeführt. In diesem Abschnitt werden die sieben verschiedenen Target-Zusammensetzungen zwischen SrTiO₃ und BaTiO₃ in Bezug auf deren dielektrische Eigenschaften miteinander verglichen. Dazu wurden Schichten bei den gleichen Depositionsbedingungen auf den drei Platin-Substratororientierungen abgeschieden. Ein weiterer Abschnitt zeigt die Untersuchungen an SrTiO₃-Kondensatoren, in welchen der Substrat-Target-Abstand bei der Schichtabscheidung variiert wurde. Von Bedeutung ist dabei insbesondere der Qualitätsfaktor Q , die Permittivität ϵ_r sowie die Steuerbarkeit τ_ϵ der Kondensatoren. Diese wichtigen Kennwerte werden mit den Ergebnissen der vorherigen Ergebnisse in Bezug auf Struktur und Stöchiometrie in Zusammenhang gesetzt.

9.2.1 Exemplarische Impedanzmessungen eines BST-Kondensators

In diesem Abschnitt wird zunächst die Impedanzspektroskopie anhand exemplarischer Messungen an einem Pt/Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃/Pt-Kondensator vorgestellt. Gezeigt sind ausschließlich Messungen nach dem Ausheizen bei 500 °C und 0,5 Pa O₂ für eine Stunde. Der Effekt dieses Heizschrittes auf die dielektrischen Eigenschaften wird später untersucht und diskutiert (siehe dazu Abschnitt 9.2.7). Die folgende Messroutine wurde für alle hergestellten Kondensatoren gleich durchgeführt. In einem ersten Schritt wurden frequenzabhängige Impedanzmessungen im Messbereich von 40 Hz bis 5 MHz mit angelegter Spannung von 0 V bis ± 10 V in 2 V-Schritten durchgeführt. Die frequenzabhängigen Messungen zeigten dabei nur geringe Abweichungen für verschiedene Kontakte, so dass aus Zeitgründen für jede Probe nur ein Kontakt verwendet wurde. Dabei dient die Messung vor allem dazu, Fehler bei der Kontaktierung zu erkennen und Unregelmäßigkeiten bei der Messung auszuschließen.

Die relevanten Parameter für eine frequenzabhängige Impedanzmessung eines Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃-Kondensators sind in Abb. 9.5 gezeigt. Neben der Größe der jeweiligen Parameter ist es hilfreich die Steigung der Kurve bei doppelt-logarithmischer Auftragung zu betrachten. Der Imaginärteil der Impedanz \Im zeigt dabei einen linear abfallenden Verlauf von ca. $10^7 \Omega$ bei 40 kHz zu ca. $10^3 \Omega$ bei 5 MHz. Der Realteil \Re sinkt linear mit einer Steigung von $-1,1$ von ca. $10^5 \Omega$ bei 100 Hz auf 4Ω bei 1 MHz, bei höheren Frequenzen fällt der Realteil dann nichtlinear ab. Sowohl Parallel- als auch Serienwiderstand zeigen ebenfalls einen linearen Verlauf. Bei einer fehlerhaften oder unzureichenden Kontaktierung der Elektroden mit den Messspitzen würde sich dies in einem Plateau im Serienwiderstand bzw. im Realteil der Impedanz bei höheren Frequenzen zeigen, was im gezeigten Beispiel nicht vorliegt. Ebenso wird bei niedrigen Frequenzen kein Plateau erkannt, so

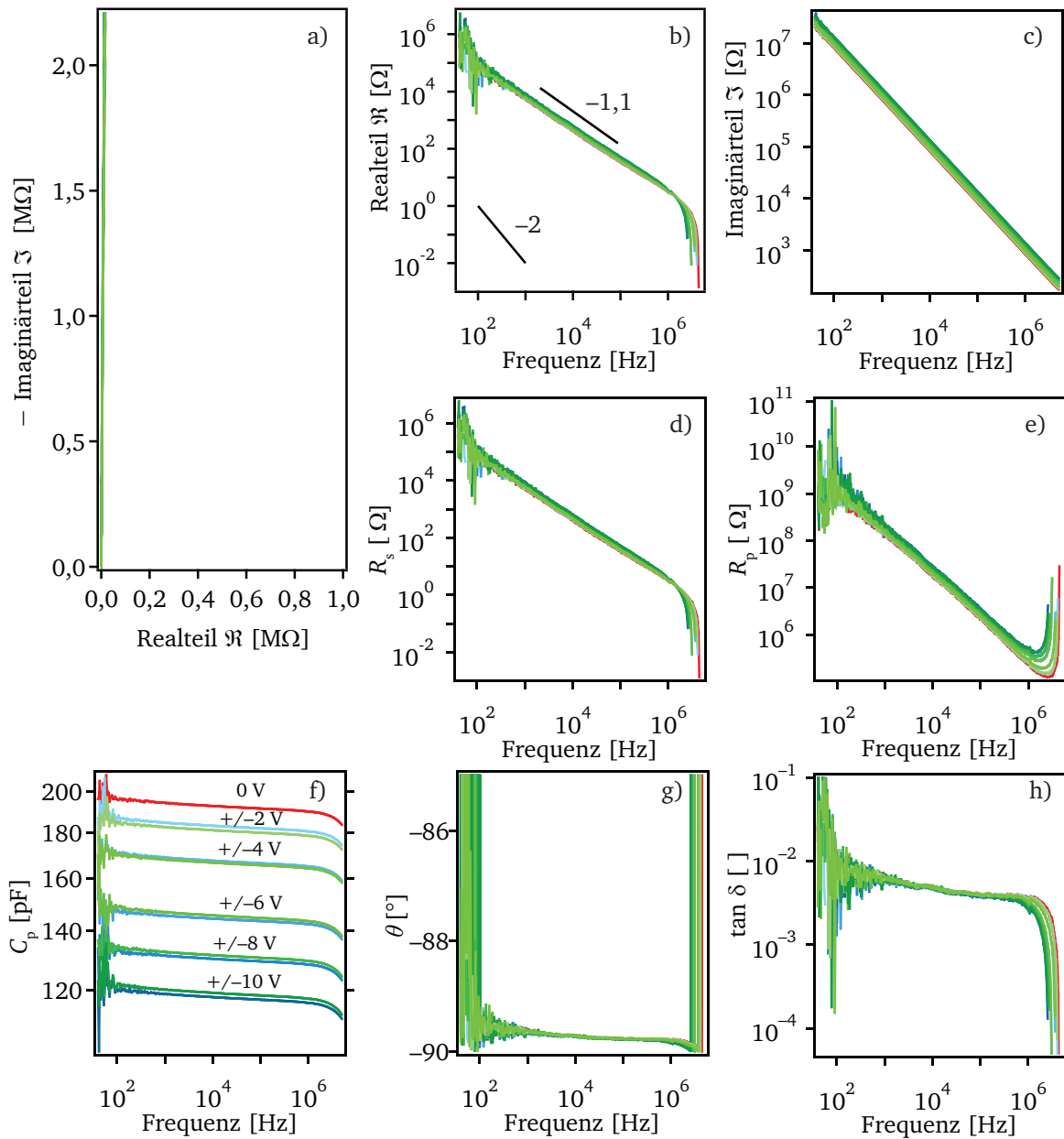


Abbildung 9.5: Exemplarische frequenzabhängige Impedanzmessung an einem $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Kondensator (die BST-Schicht wurde auf Pt(111) abgeschieden) bei verschiedenen angelegten Spannungen von 0V bis ± 10 V. Der Kondensator wurde dabei nach dem Ausheizschritt charakterisiert. Gezeigt sind die Messgrößen Realteil \Re und Imaginärteil \Im der Impedanz in Abhängigkeit der Frequenz von 40 Hz bis 5 MHz. Für die Auftragung des Realteils \Re über der Frequenz ist zusätzlich zum Vergleich die Steigung -2 eines idealen Kondensators angegeben. Der Verlauf des Realteils zeigt dagegen eine Steigung von $-1,1$. Gezeigt sind außerdem der serielle Widerstand R_s sowie der Parallelwiderstand R_p . In f) ist die Kapazität C_p des Kondensators angegeben. Die Abbildungen g) und h) zeigen Phasenwinkel θ und den Verlustfaktor $\tan \delta$. Für die Auftragung des Imaginärteils \Im über dem Realteil \Re in a) wurde nach der allgemeinen Norm die gleiche Skalierung verwendet, da nur so der Phasenwinkel abgelesen werden kann. Die Berechnung der einzelnen Größen ist in Abschnitt 4.8 erklärt. Die zugehörigen Werte des Qualitätsfaktors, d. h. des Kehrwerts des Verlustfaktors $\tan \delta$, sind vergrößert in Abb. 9.6 gezeigt.

dass ein Wert für den Parallelwiderstand bei Raumtemperatur nicht angegeben werden kann. Aus der Literatur geht hervor, dass die maximale Relaxationsfrequenz unterhalb 10^{-3} Hz liegt und der Parallelwiderstand zu $> 10^{10} \Omega$ abgeschätzt werden kann [16]. Die Kapazität des Kondensators (siehe Bild g) in Abb. 9.5) zeigt im Bereich von 100 Hz bis 1 MHz einen nahezu konstanten Verlauf. Bei höheren Frequenzen ist ein leichtes Abknicken der Kapazität zu erkennen. Bei angelegter Spannung zeigt sich eine sukzessive Reduzierung der Kapazität von anfänglich ca. 200 pF bei 0 V hin zu ca. 120 pF bei ± 10 V. Das Frequenzverhalten der Kapazität wird dabei durch die angelegte Spannung nicht beeinflusst. Daraus kann geschlossen werden, dass keine Injektion von Ladungsträgern stattfindet und sich keine Raumladungszonen ausbilden. Der Phasenwinkel θ zeigt ebenfalls ein frequenzunabhängiges Verhalten, lediglich bei sehr niedrigen Frequenzen und sehr hohen Frequenzen kommt es zu Messartefakten, die auf den Messaufbau zurückzuführen sind. Entsprechend zeigt der Verlustfaktor $\tan \delta$ einen nahezu frequenzunabhängigen Verlauf im Bereich von 100 Hz bis 1 MHz, bei hohen Frequenzen ergeben sich jedoch unrealistisch kleine Werte für den Verlustfaktor.

Die Problematik der Messfehler für den Verlustfaktor ist in Abb. 9.6 nochmal vergrößert dargestellt. Gezeigt ist der frequenzabhängige Verlauf des Qualitätsfaktors Q , d. h. des Kehrwerts des Verlustfaktors $\tan \delta$. Im Bereich von 1000 Hz bis ca. 1 MHz ändert sich der Qualitätsfaktor kaum mit der Frequenz. Es ist lediglich eine sehr geringe Steigung zu erkennen. Der vergrößerte Bereich zwischen 100 kHz und 1 MHz zeigt aber einen Anstieg des Qualitätsfaktors. Ohne angelegte Spannung (rote Kurve) ist diese Steigung sehr gering, bei angelegter Spannung ist die Zunahme jedoch sehr deutlich zu beobachten. Zusätzlich ist bei ca. 1 MHz noch ein Sprung in der Messung zu erkennen. Diese Fehler bei der Messung des Phasenwinkels sind vor allem auf die Kabelführung und Abschirmung der Kabel während der Messung zurückzuführen. Durch die Verwendung der „four-terminal pair“-Konfiguration kann der Messbereich jedoch zu höheren Frequenzen erweitert werden. Diese Konfiguration wurde für die Impedanzmessungen in dieser Arbeit verwendet. Im Folgenden sollen vor allem die Qualitätsfaktoren der verschiedenen Kondensatoren miteinander verglichen werden. Verlässliche und reproduzierbare Werte können nach Abb. 9.6 demnach nur für 100 kHz angegeben werden. Für höhere Frequenzen sind die Streuungen durch Messfehler zu hoch. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit alle spannungsabhängigen Impedanzmessungen bei 100 kHz durchgeführt. Die Werte von Qualitätsfaktor Q , Permittivität ϵ_r , Steuerbarkeit τ_ϵ und Bewertungsfaktor FOM (engl. *figure of merit*) beziehen sich im Folgenden alle auf diese Frequenz.

Die Ergebnisse der spannungsabhängigen Impedanzmessung sind in Abb. 9.7 gezeigt. Auch hier wurden die Messungen nach dem Ausheizschritt durchgeführt. Die linke Abbildung zeigt dabei insgesamt Messungen an sieben verschiedenen Elektroden. In diesem Fall wurden die großen oberen Pt-Kontakte mit einem Durchmesser von $200 \mu\text{m}$ kontaktiert, wobei sechs von sieben Kontakten messbar waren. Durch die hohe Qualität von unterer Platin-Elektrode und Schichtmaterial konnten für alle hergestellten Kondensatoren mindestens fünf Kontakte pro Probe gemessen werden. Im Fall des vorliegenden Pt/Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃/Pt-Kondensators zeigt sich für die Kapazität des Bauteils in Abhängigkeit der angelegten Spannung nur eine geringe Streuung der einzelnen Messwerte. Die Kapazität bei 0 V liegt im Bereich 180 pF bis 200 pF. Bei einer angelegten Spannung von ± 15 V wird die Kapazität auf ca. 130 pF reduziert. Für den hier betrachteten Kondensator be-

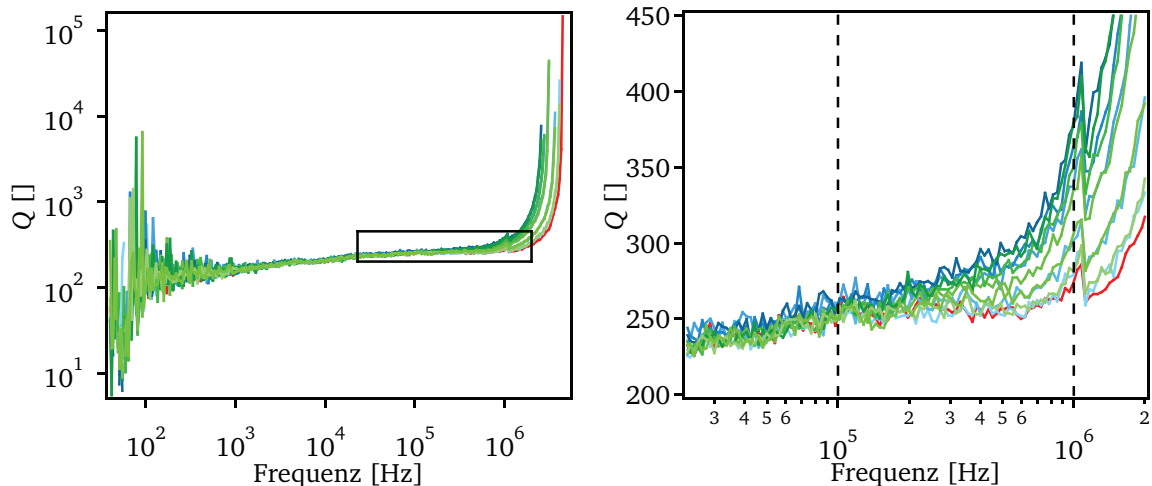


Abbildung 9.6: Gezeigt ist der Qualitätsfaktor in Abhängigkeit der Frequenz des $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Kondensators (die zugehörige Impedanzmessung ist in Abb. 9.5 gezeigt). Rechts ist der markierte Ausschnitt nochmal vergrößert dargestellt. Die Farben der unterschiedlichen Messungen entsprechen verschiedenen angelegten Spannungen (siehe Abb. 9.5 g)), die rote Kurve zeigt die Messung bei 0 V. Im Bereich von 100 kHz bis 1 MHz ist ein leichter Anstieg des Qualitätsfaktors zu beobachten, zusätzlich ist bei 1 MHz ein Sprung in der Messung zu erkennen. Der leichte Anstieg des Qualitätsfaktors mit zunehmender Frequenz stellt dabei einen Messartefakt dar, der durch die zu geringe Messgrenze des verwendeten Messgeräts bedingt ist.

trägt die Schichtdicke der $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Schicht 333 nm. Dieser Wert wird für die Berechnung der Permittivität ϵ_r und des elektrischen Feldes benötigt. Der Kondensator zeigt eine Permittivität von 220 bis 240. Um Kondensatoren mit verschiedenen Schichtdicken besser miteinander vergleichen zu können, werden im weiteren Verlauf die Steuerbarkeiten τ_ϵ und Bewertungsfaktoren FOM auf ein definiertes elektrisches Feld bezogen.

Die Messung des Qualitätsfaktors Q zeigt im Gegensatz zur Messung der Kapazität eine deutlich höhere Streuung. Die Messwerte schwanken für die einzelnen Kontakte im Bereich von 250 bis 350. Ein spannungsabhängiger Verlauf des Qualitätsfaktors kann im vorliegenden Fall nicht beobachtet werden. Dieser Verlauf wird allerdings nicht für alle hergestellten Kondensatoren beobachtet, was im nächsten Abschnitt diskutiert wird (siehe dazu die Übersicht der Qualitätsfaktoren in Abhängigkeit des elektrischen Feldes in Abb. 9.8). Für den $\text{Pt}/\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3/\text{Pt}$ -Kondensator wird ein Mittelwert für den Qualitätsfaktor angegeben, so dass die Streuung der Messwerte für die verschiedenen Kontakte berücksichtigt wird. Die Mittelwerte für das gezeigte Beispiel betragen 265 (ohne elektrisches Feld), 269 (300 kV/cm) und 267 (500 kV/cm). Die Standardabweichung beträgt 57 (für die Messwerte ohne angelegte Spannung) und somit ca. 20% des Messwerts für den Qualitätsfaktor. Dabei handelt es sich bereits um eine hohe Standardabweichung. Für den Großteil der hergestellten Kondensatoren liegt die Standardabweichung für den Qualitätsfaktor im Bereich von 5–15% des Messwerts, für die Permittivität liegen die Werte etwas niedriger als 10% des Messwerts. Für einzelne Bauteile wurden auch höhere Standardabweichungen für den Qualitätsfaktor beobachtet, was eventuell auf stärkere laterale Inhomogenitäten der Schicht zurückzuführen ist. Durch die Messung von mindestens fünf Kontakten kann jedoch zumindest ein

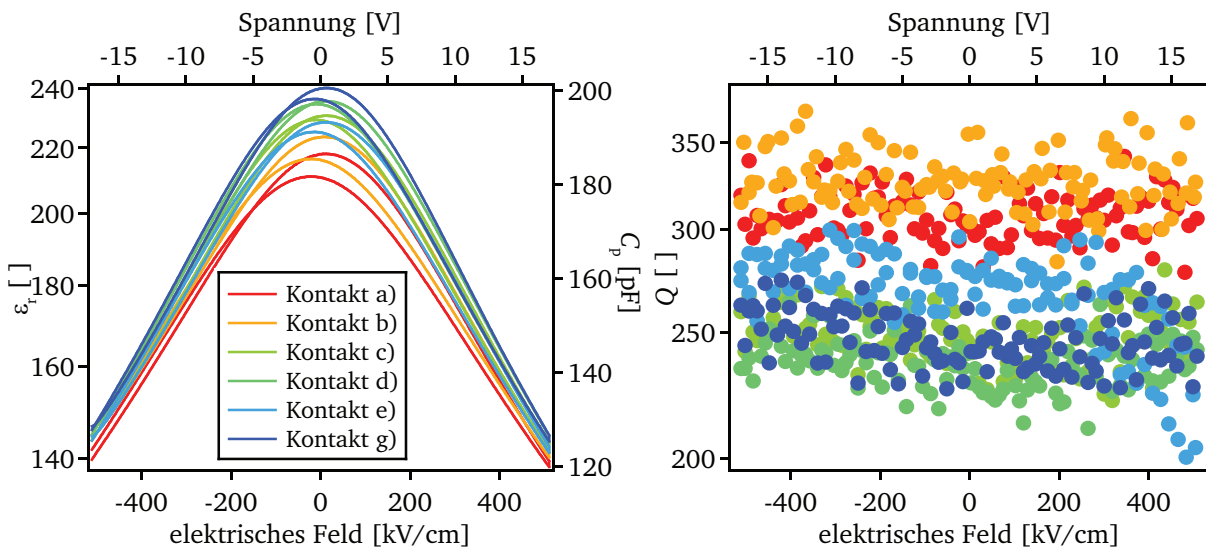


Abbildung 9.7: Gezeigt sind exemplarische spannungsabhängige Impedanzmessungen an einem $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Kondensator (die BST-Schicht wurde auf Pt(111) abgeschieden). Die Messungen wurden nach dem Ausheizenschritt durchgeführt. An diesem Kondensator wurden auch die frequenzabhängige Impedanzmessung gezeigt (siehe Abb. 9.5 und 9.6). In dieser Abbildung sind dabei mehrere Messungen an verschiedenen Kontakten des Kondensators dargestellt. In diesem Fall wurden die großen Kontakte mit $200\ \mu\text{m}$ Durchmesser kontaktiert (siehe Abb. 5.5). Von sieben Kontakten auf der Probe konnten sechs gemessen werden, für einen Kontakt war die Kontaktierung nicht möglich, was eventuell auf eine Verunreinigung auf der BST-Schichtoberfläche vor der Pt-Abscheidung zurückzuführen ist. Links aufgetragen ist die Darstellung von Permittivität ϵ_r bzw. Kapazität C_p gegen die angelegte Spannung bzw. das elektrische Feld. Für die $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Schicht wurde eine Schichtdicke von $333\ \text{nm}$ gemessen, welche für die Berechnung des elektrischen Feldes und der Permittivität verwendet wurde. Es ist zu beachten, dass der Fehler der Schichtdickenmessung im Bereich von 10% der Schichtdicke liegen kann (siehe Abschnitt 7.1). Rechts sind die zugehörigen Qualitätsfaktoren in Abhängigkeit der Spannung bzw. des elektrischen Feldes gezeigt.

Mittelwert angegeben werden. Bei den auffälligen Messungen mit hohen Standardabweichungen für den Qualitätsfaktor handelt es sich um folgende Kondensatoren: $\text{Ba}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$ auf Pt(100), $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ auf Pt(100) und Pt(111) sowie BaTiO_3 auf Pt(100), die Standardabweichung beträgt hier 40–50 % des Messwerts. Eine Systematik für das Auftreten dieser Schwankungen kann dabei nicht erkannt werden, d. h. das Phänomen tritt nicht nur bei hohen Werten von Q auf. Die Messung der Permittivität ϵ_r zeigt keine vergleichbar hohen Schwankungen.

Der hier untersuchte Kondensator zeigt eine Steuerbarkeit von 20,6 % bei 300 kV/cm bzw. 35,4 % bei 500 kV/cm. Der Bewertungsfaktor beträgt $1,83 \cdot 10^4$ bei 300 kV/cm und $3,87 \cdot 10^4$ bei 500 kV/cm. Bei der weiteren Auswertung der Impedanzmessungen werden jeweils Mittelwerte für den Qualitätsfaktor Q , die Permittivität ϵ_r und die Steuerbarkeit τ_ϵ angegeben. Die Mittelwerte werden für Messungen ohne angelegte Spannung und für ein elektrisches Feld von 500 kV/cm gebildet. Der Bewertungsfaktor FOM wird nach Gleichung 3.6 aus diesen Mittelwerten berechnet. Im Gegensatz zu anderen in der Literatur verbreiteten Bewertungsfaktoren, berücksichtigt der hier verwendete Bewertungsfaktor von VENDIK [82] die durch eine Gleichspannung hervorgerufene Änderung sowohl der Permittivität als auch der dielektrischen Verluste.

9.2.2 Spannungsabhängige Impedanzmessungen im System STO-BTO

In diesem Abschnitt sind die systematischen Untersuchungen der dielektrischen Eigenschaften von Kondensatoren aus verschiedenen Schichtmaterialien gezeigt. Für diese Untersuchungen wurden sieben verschiedene Target-Zusammensetzungen im System SrTiO_3 – BaTiO_3 verwendet. Dabei wurden jeweils die drei Pt-Substrate in den verfügbaren Orientierungen simultan mit dem Dielektrikum beschichtet. Die Abscheidung fand dabei jeweils bei 650 °C und einem Prozessdruck von 4 Pa statt (bei einem Ar/O_2 -Gemisch von 99/1). Der Substrat-Target-Abstand d_{st} wurde für alle Abscheidungen auf 10 cm festgelegt. Die Sputter-Leistung betrug 50 W. Die Dauer der Schichtabscheidung betrug 360 min (für die BaTiO_3 -Schichten wurde eine abweichende Depositionsdauer von 200 min gewählt). Vor der Schichtabscheidung wurde eine ausreichende Zeitdauer zur Konditionierung des Targets verwendet (6 Stunden) um homogene Oberflächeneigenschaften zu erhalten. Nach der Deposition der $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ -Schicht wurde die Zusammensetzung mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie untersucht. Die Zusammensetzung der hergestellten Schichten ist in Abb. 8.17 gezeigt. Bei den gewählten Depositionsparametern wurden sowohl stöchiometrische wie titanreiche Schichten erhalten. Die $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ - und $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Schichten sind ausschließlich titanreich. Anschließend erfolgte die Messung der Schichtdicke sowie Strukturuntersuchungen an einem Röntgendiffraktometer. Die Ergebnisse der strukturellen Untersuchungen sind in Kapitel 7 gezeigt und diskutiert. Die zugehörigen Diffraktogramme sind in den Abbildungen 7.6, 7.7 und 7.8 gezeigt. Die aus den Schichtdickenmessungen berechneten Depositionsraten liegen für den Großteil der Schichten im Bereich von 0,9–1,2 nm/min (siehe Abb. 7.5). Die $\text{Ba}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{TiO}_3$ -Schichten zeigen deutlich niedrigere Depositionsraten, während die BaTiO_3 -Schichten höhere Raten aufweisen.

Nach der strukturellen Untersuchung wurden mit einer Schattenmaske die oberen Platin-Elektroden auf der BST-Schicht abgeschieden. Für alle gezeigten Messungen wurden die gleichen Pt-Top-Elektroden mit einem Durchmesser von $200\ \mu\text{m}$ kontaktiert (siehe Abb. 5.5). Für einen Teil der Kondensatoren wurden frequenz- und spannungsabhängige Impedanzmessungen im direkten Anschluss durchgeführt. Danach wurde der Ausheizzschritt bei $500\ ^\circ\text{C}$ bei $0,5\ \text{Pa}$ in reinem Sauerstoff für eine Stunde in einer UHV-Depositionskammer durchgeführt. Alle hergestellten Kondensatoren wurden abschließend mit frequenzabhängigen und spannungsabhängigen Impedanzmessungen untersucht. Die Mittelwerte von Qualitätsfaktor Q , Permittivität ϵ_r , Steuerbarkeit τ_e (bei $500\ \text{kV/cm}$) wurden wie in Abschnitt 9.2.1 aus den Messungen gebildet. Der Bewertungsfaktor FOM wurde nach Gl. 3.6 aus den Werten von Permittivität, Qualitätsfaktor und Steuerbarkeit berechnet, wobei die Werte mit angelegtem elektrischem Feld immer auf $500\ \text{kV/cm}$ bezogen sind. Der exemplarische Verlauf von Qualitätsfaktor und Permittivität in Abhängigkeit des elektrischen Feldes für jeweils einen Kontakt ist in den Abbildungen 9.8 und 9.9 gezeigt. Die Verläufe von Q und ϵ_r in Abhängigkeit des elektrischen Feldes sind dabei repräsentativ für die jeweilige Probe. Aus mehreren Einzelmessungen verschiedener Kontakte werden entsprechend die Mittelwerte für Q und ϵ_r gebildet.

Abbildung 9.10 zeigt die Übersicht der Auswertung der dielektrischen Charakterisierung der Kondensatoren mit verschiedenen Barium-Gehalten in der aktiven Schicht. Für jede Target-Zusammensetzung sind drei Werte für die entsprechenden verschiedenen Platin-Substratorientierungen angegeben. Der Qualitätsfaktor zeigt Werte im Bereich von 31 ($\text{Ba}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{TiO}_3$ auf Pt(100)) bis 334 ($\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ auf Pt(111)). Die Schichten mit niedrigem Barium-Gehalt zeigen dabei geringe Qualitätsfaktoren. Mit Zunahme des Barium-Gehalts steigt auch Q , besonders hohe Werte werden für die $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ - und $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Schichten gemessen. Für höhere Barium-Gehalte in der Schicht fällt Q wieder, die Werte liegen für die BaTiO_3 -Kondensatoren im Bereich zwischen 44 und 77. Eine eindeutige Abhängigkeit der dielektrischen Verluste von der Substratorientierung kann hier nicht festgestellt werden. Ab einem Barium-Gehalt von 0,5 zeigen die Schichten auf Pt(111) die niedrigsten Verluste. Weitere Versuche wären notwendig um diesen leichten Trend zu bestätigen. In Abb. 9.8 sind die Qualitätsfaktoren gegen das elektrische Feld E für die verschiedenen Ba/Sr-Verhältnisse aufgetragen. Dabei wurde eine repräsentative Messung eines Kontakts für die Darstellung ausgewählt. Der Großteil der Proben zeigt dabei einen vergleichbaren Verlauf des Qualitätsfaktors mit dem elektrischen Feld. Bei $0\ \text{kV/cm}$ zeigt Q ein Minimum, und mit steigendem Feld steigt auch der Qualitätsfaktor monoton an. Eine Ausnahme bilden die $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ -Schichten, bei welchen der Verlauf von Q nur sehr gering mit dem elektrischen Feld variiert. Die deutlichste Abweichung ist für den BaTiO_3 -Kondensator auf Pt(111) zu erkennen, bei positiven Spannungen fällt Q sehr stark ab. Diese hohen Verluste können durch die hohe Injektion von Ladungsträgern erklärt werden, diese Probe zeigt bei positivem Feld die höchsten Leckströme (vgl. Abb. 9.3). Der Zusammenhang von dielektrischen Verlusten und der Injektion von Ladungsträgern wurde in der Arbeit von Li nachgewiesen [15]. Zusätzlich ist zu erkennen, dass die Streuung der Messwerte mit steigendem Qualitätsfaktor zunimmt, was auf die Messbedingungen zurückzuführen ist.

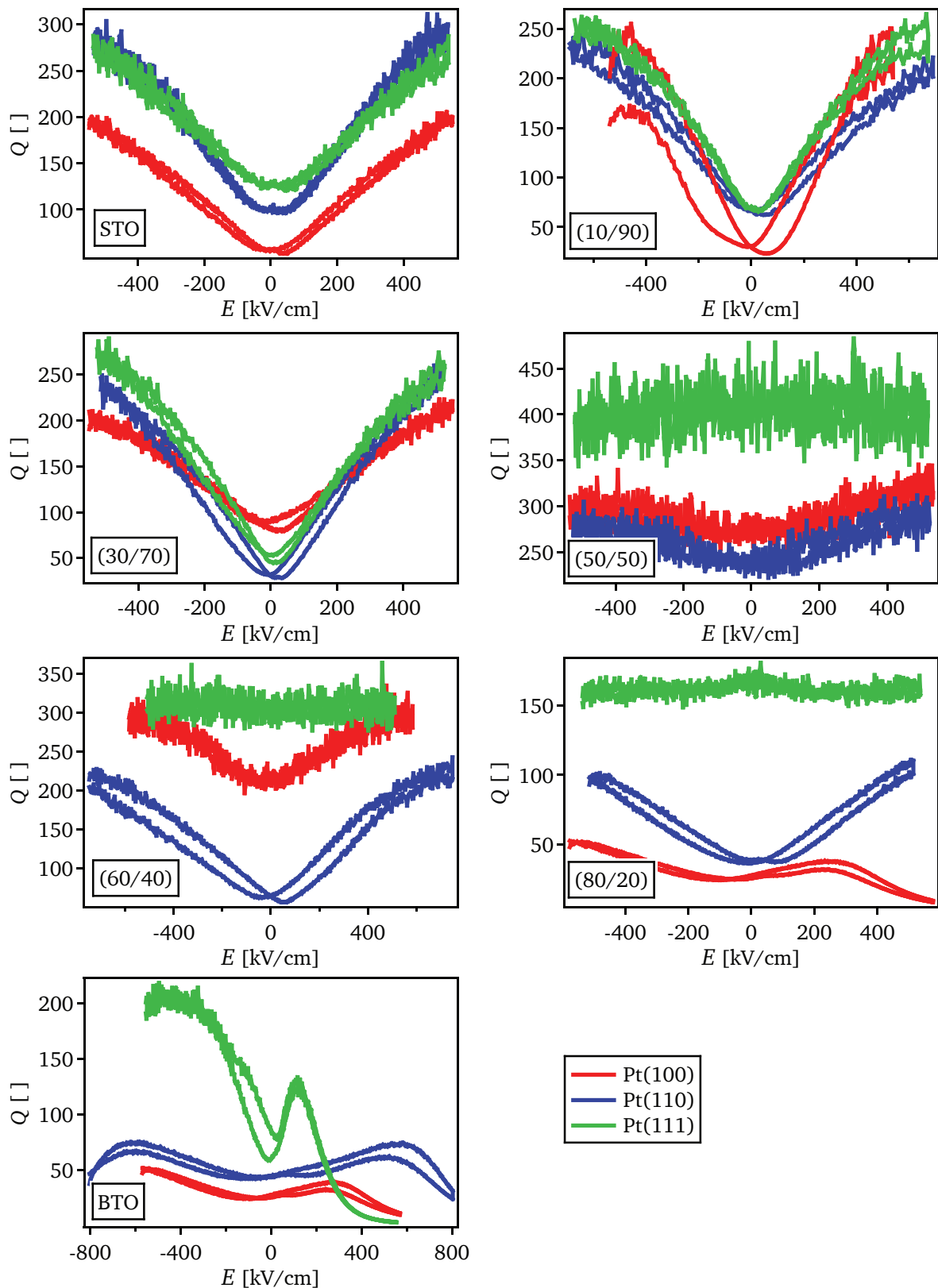


Abbildung 9.8: Gezeigt ist der Qualitätsfaktor Q in Abhängigkeit des elektrischen Feldes E sortiert nach nominellem Ba/Sr-Verhältnis der Schichten. Die jeweilige Pt-Substratorientierung ist farblich markiert. Es handelt sich um ausgeheizte Kondensatoren. Für die meisten Proben sinken die dielektrischen Verluste bei angelegtem Feld. Im Fall der BTO-Kondensatoren sinken die Werte von Q aufgrund der Injektion von Ladungsträgern.

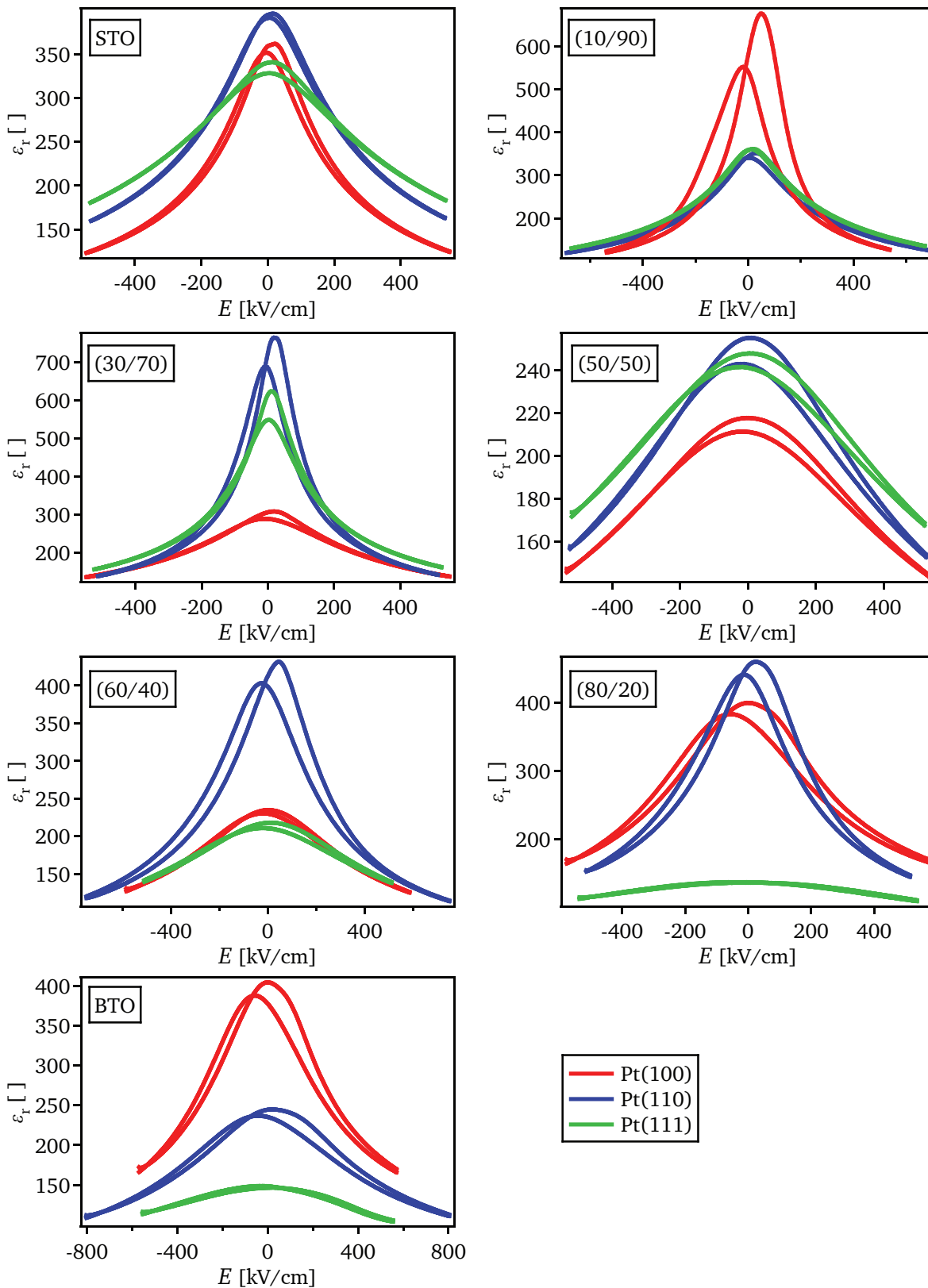


Abbildung 9.9: Gezeigt ist die Permittivität ϵ_r in Abhängigkeit des elektrischen Felds E sortiert nach nominellem Ba/Sr-Verhältnis. Die jeweilige Pt-Substratorientierung ist farblich markiert.

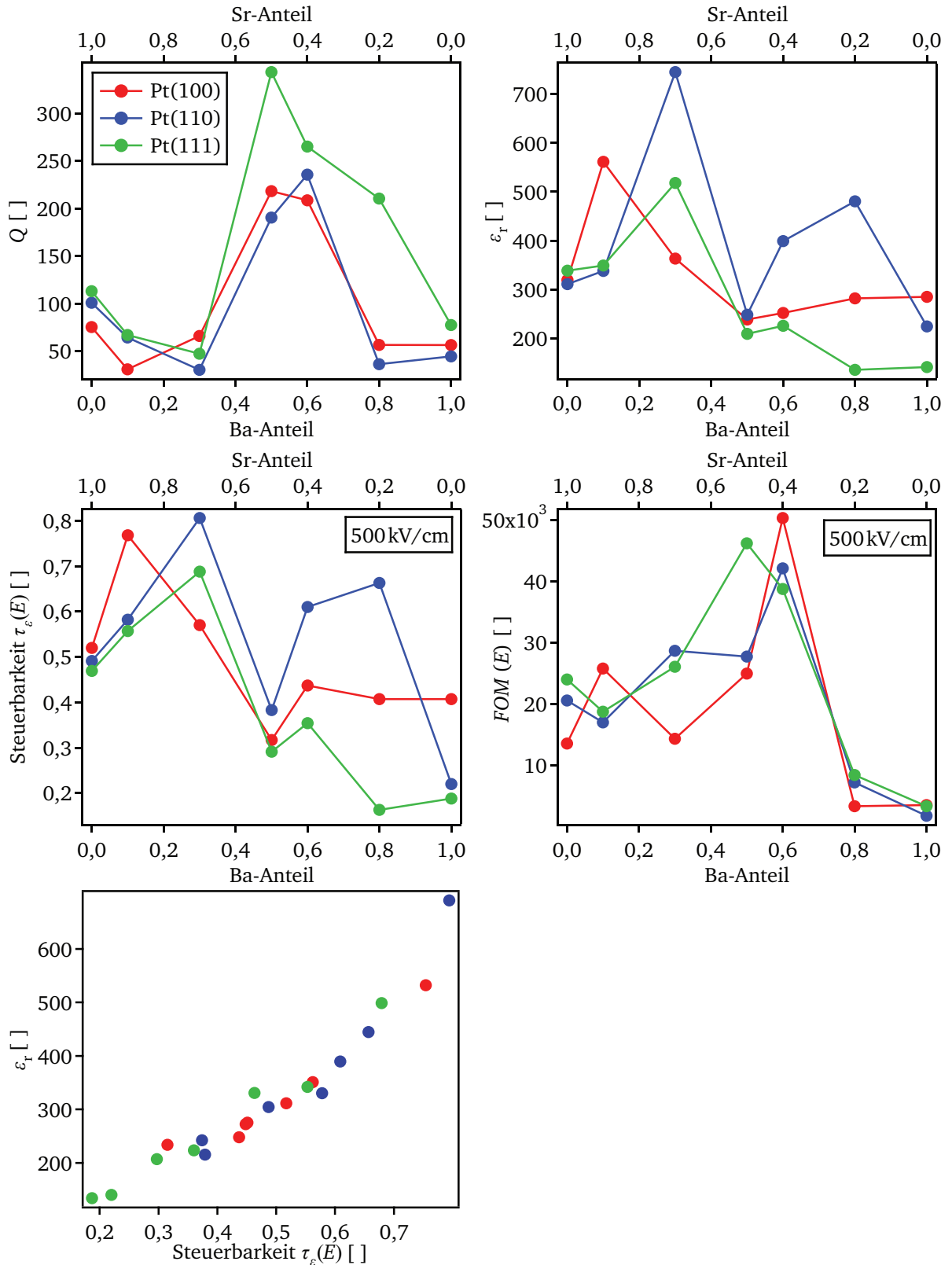


Abbildung 9.10: Dargestellt sind die Ergebnisse der dielektrischen Charakterisierung der BST-Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung, welche auf allen drei Platin-Substratorientierungen hergestellt wurden. In Abhängigkeit vom Ba- bzw. Sr-Gehalt im Target sind Qualitätsfaktor Q und Permittivität ϵ_r bei 0 kV/cm sowie Steuerbarkeit τ_e und FOM (figure of merit, siehe Gl. 3.6) bei 500 kV/cm aufgetragen. Zusätzlich ist ϵ_r gegen die Steuerbarkeit τ_e aufgetragen.

Die Verringerung der dielektrischen Verluste bei angelegtem elektrischem Feld wurde für dünne (Ba,Sr)TiO₃-Schichten mehrfach beobachtet [76, 105, 254–256]. Für SrTiO₃-Einkristalle wird dieser Effekt nicht beobachtet, dort steigen die dielektrischen Verluste mit angelegtem Feld [257]. Der Unterschied wird in der Arbeit von VENDIK *et al.* auf die geladenen Defekte in (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten zurückgeführt. Durch die Verringerung der Permittivität fällt der Beitrag der Defekte bei hohen Spannungen stärker ins Gewicht und erhöhen so die dielektrischen Verluste. Die Berechnungen von VENDIK [257] zeigen dabei eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten [4]. Untersuchungen an epitaktischen (Ba,Sr)TiO₃-Schichten mit einer geringen Anzahl an Defekten zeigen für ansteigende Felder einen erhöhten Verlust [258]. Der Verlauf der *Q-E* Messung kann demnach als Kriterium für die Defektdichte in den (Ba,Sr)TiO₃-Schichten herangezogen werden. Für weitere Untersuchungen wäre es interessant zu überprüfen, ob sich durch eine Veränderung der Depositionsparameter, z. B. des Sauerstoffgehalts im Prozessgas, die Konzentration an Sauerstoffleerstellen in der (Ba,Sr)TiO₃-Schicht reduzieren lässt und ob diese Änderung im Verlauf der *Q-E* Messung zu erkennen ist. Die Sauerstoffleerstelle wird als dominierender Defekt in (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten angesehen [259].

Deutliche Unterschiede sind für die Permittivitäten der BST-Schichten zu erkennen. Die Werte für ϵ_r (bei 0 kV/cm) liegen im Bereich von 135 (Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO₃ auf Pt(111)) und 746 (Ba_{0,3}Sr_{0,7}TiO₃ auf Pt(110)). Bei gleicher Target-Zusammensetzung des Dielektrikums ergeben sich deutliche Unterschiede in Abhängigkeit der Substratorientierung. Für die Ba_{0,3}Sr_{0,7}TiO₃-Zusammensetzung beträgt $\epsilon_r = 363$ (Pt(100)), 745 (Pt(110)) und 518 (Pt(111)). Auch für die Ba_{0,1}Sr_{0,9}TiO₃-, Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃- und Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO₃-Schichten zeigen sich deutliche Unterschiede in der Höhe der Permittivität. Die SrTiO₃-, Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃- und BaTiO₃-Schichten hingegen zeigen nur sehr geringe Abweichungen in ϵ_r . Die Ba_{0,3}Sr_{0,7}TiO₃-, Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃- und Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO₃-Schichten auf Pt(110) zeigen mit Abstand die höchsten Permittivitäten. Der Verlauf der Permittivität mit dem angelegten elektrischem Feld aller Kondensatoren ist in Abb. 9.9 gezeigt. Durch das Anlegen der Spannung verringert sich die Permittivität für alle Kondensatoren. Die meisten Schichten zeigen dabei eine geringe Hysterese, was in Zusammenhang mit den Kontakteigenschaften zur Platin-Elektrode oder dem Einfluss von geladenen Defekten in der Grenzflächenregion stehen kann. Dennoch befinden sich offenbar alle Schichten im paraelektrischen Zustand. Lediglich für die Ba_{0,1}Sr_{0,9}TiO₃-Schicht auf Pt(100) ist eine ausgeprägte Hysterese zu erkennen.

Die Steuerbarkeiten τ_ϵ (für ein elektrisches Feld von 500 kV/cm) der Kondensatoren zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die Permittivität (siehe Abb. 9.10). Die Werte für τ_ϵ liegen im Bereich von 16,3 % (Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO₃ auf Pt(111)) bis 80,6 % (Ba_{0,3}Sr_{0,7}TiO₃ auf Pt(110)). Auch hier sind teilweise deutliche Unterschiede für verschiedene Substratorientierungen bei gleicher Target-Zusammensetzung festzustellen. Die Steuerbarkeiten τ_ϵ folgen dabei dem Trend der Messwerte von ϵ_r . Hohe Permittivitäten führen demnach zu hohen Steuerbarkeiten, und umgekehrt bedeuten niedrige Permittivitäten auch geringe Steuerbarkeiten, was durch eine lineare Abhängigkeit in der Auftragung von ϵ_r gegen τ_ϵ in Abb. 9.10 deutlich zu erkennen ist.

Der Bewertungsfaktor *FOM* berechnet sich aus der Permittivität (ohne und mit Feld), der Steuerbarkeit sowie den dielektrischen Verlusten (ohne und mit Feld). Alle Werte werden für eine Feld-

stärke von 500 kV/cm bestimmt. Der Qualitätsfaktor bei angelegter Spannung ist in Abb. 9.8 angegeben. Für die meisten Kondensatoren ergeben sich bei angelegtem elektrischen Feld niedrigere dielektrische Verluste. Eine Ausnahme bildet der $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ -Kondensator auf Pt(111), dieser zeigt bei angelegter Spannung geringfügig höhere dielektrische Verluste. Die Bewertungsfaktoren FOM erreichen Werte von $1,7 \cdot 10^3$ (BaTiO_3 auf Pt(110)) bis $5,0 \cdot 10^4$ ($\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ auf Pt(100)). Da der Bewertungsfaktor sowohl dielektrische Verluste als auch Permittivität und Steuerbarkeit berücksichtigt, ergeben sich nur geringe Unterschiede zwischen den verschiedenen Substratorientierungen. Es kann aus den Daten nicht geschlossen werden, dass eine bestimmte Pt-Orientierung besonders hohe Bewertungsfaktoren ermöglicht.

Die nächsten Kapitel beschäftigen sich mit den Einflussfaktoren auf die dielektrischen Eigenschaften der (Ba,Sr)TiO₃-Kondensatoren. Zunächst wird die Abhängigkeit vom Ba/Sr-Verhältnis diskutiert, es folgt eine knappe Betrachtung zum Einfluss der (Ba,Sr)TiO₃-Schichtdicke. Der Hauptteil besteht aus der Diskussion der Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften von der Zusammensetzung, d.h. dem B/A-Verhältnis, und der Substratorientierung.

9.2.3 Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften vom Ba/Sr-Verhältnis

In Abb. 9.11 sind die besten erhaltenen Qualitätsfaktoren Q (bei 0 kV/cm) der hergestellten Kondensatoren (aus dem Abschnitt 9.2.2) für verschiedene Ba/Sr-Verhältnisse aufgetragen. Zum Vergleich sind Literaturdaten (die jeweiligen Referenzen sind in der Beschriftung angegeben) in der Abbildung eingefügt. Mit Ausnahme der Einkristall-Daten wurden alle Messungen im MHz-Bereich durchgeführt, so dass eine Vergleichbarkeit gegeben ist. Die Qualitätsfaktoren der eigenen Kondensatoren zeigen die höchsten Werte für $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ und $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$. Diese Schichten zeigen zudem ähnlich hohe Qualitätsfaktoren im Vergleich zu den Literaturdaten. Die Kondensatoren mit niedrigem Ba-Gehalt zeigen vergleichsweise niedrige Werte für Q . Bei hohem Barium-Gehalt zeigen die hergestellten Kondensatoren ebenfalls hohe Qualitätsfaktoren im Bereich von 100–200. Für die Werte der Permittivität kann kein eindeutiger Trend in Bezug auf das Ba/Sr-Verhältnis erkannt werden, hier zeigen sich vor allem gravierende Unterschiede in Bezug auf die Pt-Substratorientierung, was im Abschnitt 9.2.6 diskutiert wird.

Für die Interpretation der Qualitätsfaktoren und der Permittivität in Abhängigkeit des Ba/Sr-Verhältnisses muss die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften berücksichtigt werden. Das Maximum der Permittivität ϵ_r für keramische BST-Proben verschiebt mit steigendem Barium-Gehalt zu höheren Temperaturen, parallel zur Curie-Temperatur T_C (siehe Abb. 3.3, [51, 265]). Die Curietemperatur nimmt von SrTiO₃ hin zu BaTiO₃ kontinuierlich zu [50]. Die Steuerbarkeit τ_ϵ und der dielektrische Verlust verringern sich, je weiter sich die Temperatur von der Curie-Temperatur entfernt. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass dünne Schichten im Gegensatz zu keramischen Proben kein ausgeprägtes Maximum in der Permittivität nahe der Curie-Temperatur zeigen, sondern einen flacheren, verbreiterten Verlauf der Permittivität in Abhängigkeit der Temperatur [60]. Dennoch können die Daten keramischer Proben für eine Abschätzung der dielektrischen Eigenschaften verwendet werden. Berechnungen zeigen, dass das

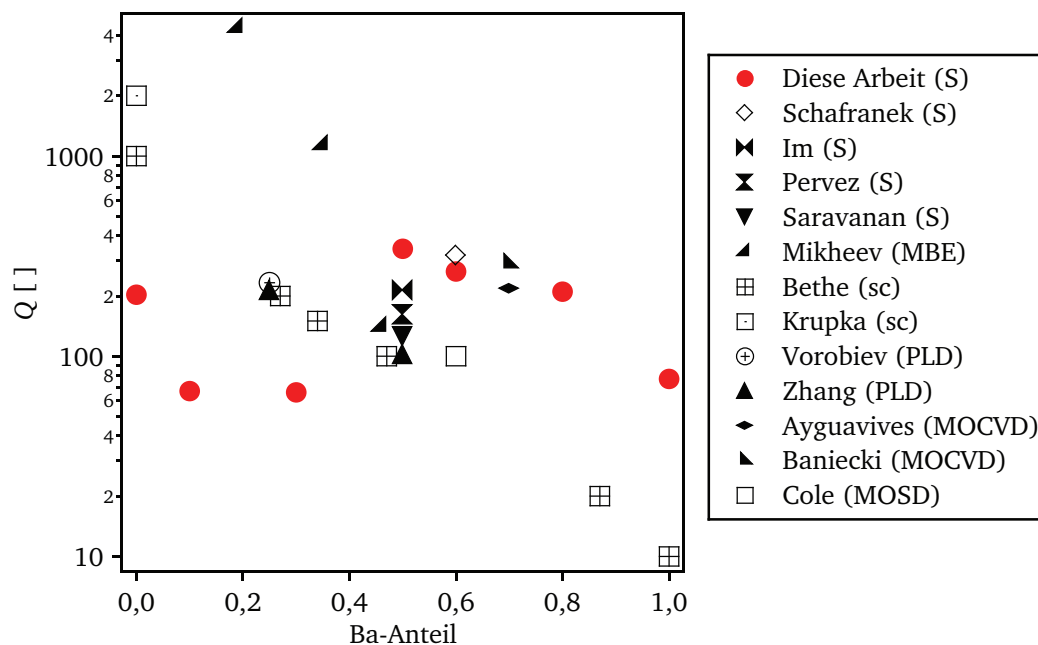


Abbildung 9.11: Gezeigt ist ein Vergleich für Qualitätsfaktoren (in Abhängigkeit des Barium-Gehalts) aus der Literatur und den besten Werten von Q , welche in dieser Arbeit gemessen wurden. Mit Ausnahme der Einkristall-Proben wurden alle Werte im MHz-Bereich gemessen, so dass eine Vergleichbarkeit gegeben ist. Die Literaturdaten stammen dabei aus folgenden Arbeiten: S = Magnetron Kathodenzerstäubung: SCHAFRANEK [188], IM [104], PERVEZ [13], SARAVANAN [260]; MBE: MIKHEEV [258]; sc = Einkristalle: BETHE [261], KRUPKA [262]; PLD: VOROBIEV [259], ZHANG [263]; MOCVD: AYGUAVIVES [255], BANIECKI [80]; MOSD (*metal organic solution deposition*): COLE [264]

Maximum im Bewertungsfaktor FOM bei Temperaturen größer als T_C auftritt [2]. Bei Raumtemperatur nehmen Steuerbarkeit, dielektrischer Verlust und FOM mit zunehmenden Ba-Gehalt (von 0 bis 0,5) zu [2]. Diese Abschätzung kann hier bestätigt werden. Die höchsten Bewertungsfaktoren FOM werden für die $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ - und $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ -Kondensatoren beobachtet. Die Berechnungen beinhalten nicht die Effekte von Dehnung oder Defekten, welche empirisch in die Berechnungen aufgenommen werden müssen [266]. Für die Anwendung der Kondensatoren bedeutet dies, dass sich die Wahl der (Ba,Sr)TiO₃-Zusammensetzung nach der gewünschten Einsatztemperatur richtet. Im Fall dieser Arbeit muss zusätzlich beachtet werden, dass sich die ungewollte Dotierung der Targets durch verschiedene Elemente (siehe Abschnitt 8.3.1) ebenfalls stark auf die dielektrischen Eigenschaften auswirken kann. In der Literatur konnte mehrfach gezeigt werden, dass sich auch geringe Dotierkonzentrationen deutlich auf die dielektrischen Eigenschaften auswirken können [12, 56, 58, 208, 264].

Die Einkristall-Daten in Abb. 9.11 zeigen monoton anwachsende dielektrische Verluste mit zunehmendem Ba-Gehalt. In der Arbeit von BETHE wird dies ausschließlich auf die Erhöhung der anharmonischen Dämpfung zurückgeführt [261]. Erklärt wird dieses Verhalten dort über die niedrige Eigenfrequenz der Polarisationsmode im BaTiO₃, wobei der Anstieg der 3-Phononen-Dämpfung dominierend ist. In der Arbeit von BETHE wird außerdem gezeigt, dass konventionell hergestellte grobkristalline Keramiken im System SrTiO₃–BaTiO₃ die gleichen Dämpfungskoeffizienten aufweisen wie die entsprechenden Einkristalle, wobei die Korngrenzdämpfung stets in derselben Größenordnung liegt. Für die Sr-reichen Materialien mit geringer anharmonischer Dämpfung bestimmt dieser Dämpfungskoeffizient den Gesamtverlust. Laut BETHE ist nur diese Größe durch die Präparationstechnik beeinflussbar [261]. In der Arbeit von MIKHEEV werden epitaktische MBE-Schichten mit sehr hohen Qualitätsfaktoren gezeigt, was dort auf eine geringe Anzahl von Punktdefekten und eine genaue Kontrolle der Zusammensetzung zurückgeführt wird [258]. Gerade die Sr-reichen Kondensatoren, welche in dieser Arbeit hergestellt wurden, zeigen demnach noch Optimierungspotential in Bezug auf die Depositionsparameter um noch niedrigere Verluste zu erzielen.

9.2.4 Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften von der Schichtdicke

In der Literatur finden sich zahlreiche Arbeiten zur Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften von der Schichtdicke. Dabei wird beobachtet, dass die Permittivität ϵ_r mit steigender Schichtdicke zunimmt. Dieses Verhalten wird größtenteils mit dem Einfluss einer dielektrisch nicht aktiven Grenzflächenschicht (bzw. eine Schicht mit einer deutlich geringeren Permittivität), *dead layer* genannt, erklärt [61, 70, 267]. Als Grund für das Auftreten dieser Grenzflächenschicht werden unter anderem Gitterspannungen zwischen Substrat und Schicht [66] und Nicht-Stöchiometrie [64], aber auch intrinsische Effekte wie Störungen der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen an der Grenzfläche [70] oder eine unvollständige elektronische Abschirmung der metallischen Elektrode [61] diskutiert. Die Kapazität des Gesamtkondensators lässt sich dann als Reihenschaltung von drei Kondensatoren beschreiben, zwei Kondensatoren welche die beiden Grenzflächenschichten repräsentieren und ein Kondensator, der das „homogene“ Volumen des Dielektrikums beschreibt. Bei

geringer Gesamt-Schichtdicke ist der Effekt der *dead layer* entsprechend groß und äußert sich in einer geringen Gesamt-Permittivität ϵ_r . Auch die Ausdehnung der Grenzflächenschicht hat einen großen Einfluss auf die Permittivität des gesamten Kondensators, sie wird typischerweise auf einen Bereich von wenigen Nanometern geschätzt [268].

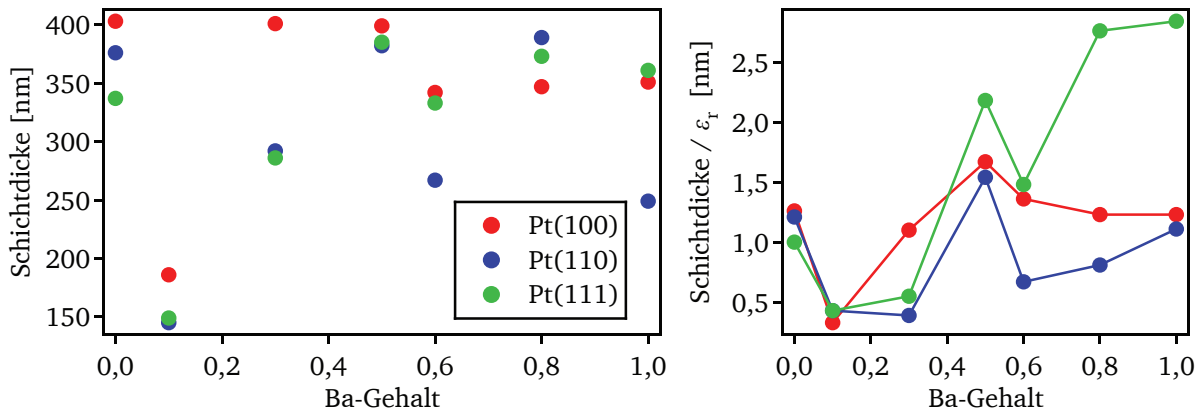


Abbildung 9.12: Links ist die Übersicht über die gemessenen Schichtdicken der BST-Schichten gezeigt. Der Großteil der Schichten weist eine Schichtdicke von 270–400 nm auf. Die Depositionsdauer betrug für Strontium-haltigen Schichten 360 min (vgl. dazu die Depositionsraten in Abb. 7.5), für BaTiO₃ wurde eine Abscheidedauer von 200 min verwendet. Deutlich geringere Schichtdicken zeigen die Ba_{0,1}Sr_{0,9}TiO₃-Schichten. Rechts ist der Quotient aus Schichtdicke und Permittivität ϵ_r gegen den Ba-Gehalt aufgetragen. Schichten mit niedrigem Quotienten zeigen eine vergleichsweise hohe Permittivität in Relation zur Gesamtschichtdicke.

Die Schichtdicken der hergestellten (Ba,Sr)TiO₃-Schichten sind in Abb. 9.12 dargestellt. Der Großteil der Schichten weist eine Schichtdicke im Bereich von 270–400 nm auf. Die Ba_{0,1}Sr_{0,9}TiO₃-Schichten zeigen dagegen deutlich geringere Schichtdicken im Bereich von nur 150–200 nm. Die deutlich niedrigere Depositionsrate für das Ba_{0,1}Sr_{0,9}TiO₃-Target könnte durch eine stark abweichende Dichte des Targets erklärt werden, was aber nicht weiter untersucht wurde. Auch für Ba_{0,3}Sr_{0,7}TiO₃-, Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃- und BaTiO₃-Schichten sind teilweise deutliche Abweichungen für verschiedene Substratorientierungen zu erkennen. Ein Einfluss der Schichtdicke auf die Permittivität ϵ_r (siehe Abb. 9.10) kann nicht eindeutig festgestellt werden. Der Quotient aus Schichtdicke und Permittivität ϵ_r in Abb. 9.12 deutet jedoch darauf hin, dass die Permittivität für die Ba_{0,1}Sr_{0,9}TiO₃- und Ba_{0,3}Sr_{0,7}TiO₃-Kondensatoren bei größeren Schichtdicken noch weiter erhöht werden könnte. Es muss festgehalten werden, dass die Schichtdicke die Permittivität beeinflussen kann. In der Literatur wurde für Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO₃-Schichten eine Änderung der Permittivität ϵ_r von ca. 400 (bei 250 nm Schichtdicke) zu ca. 500 (bei 370 nm Schichtdicke) beobachtet [63]. ZHU *et al.* beobachten für Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO₃ eine Zunahme in ϵ_r von 490 (250 nm) auf 615 (560 nm) [268]. Für Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃ wird eine Erhöhung der Permittivität von 360 (150 nm) auf 500 (300 nm) beobachtet [269]. Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO₃ zeigt eine Zunahme der Permittivität von $\epsilon_r = 500$ (300 nm) auf 650 (580 nm) [270]. Diese Beispiele zeigen, dass für die in dieser Arbeit hergestellten Schichten ein Einfluss der Schichtdicke nicht ausgeschlossen werden kann und für die Diskussion der Permittivitäts-Werte mit einbezogen werden muss. Dabei kann der Effekt hier nicht weiter quantifiziert werden, da die Ausdehnung des *dead layers* stark von den jeweiligen Beschichtungsmethoden

und Depositionsparametern abhängen kann. Zur weiteren Untersuchung und Quantifizierung wären dielektrische Messungen an verschiedenen Schichtdicken des gleichen Materials notwendig. Da die Depositionsparameter für die hier gezeigten Kondensatoren immer gleich gewählt wurden kann aber abgeschätzt werden, dass die Ausdehnung des *dead layers* für alle Schichten ungefähr gleich ist.

9.2.5 Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften vom B/A-Verhältnis

Zur genaueren Diskussion der Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften von der Zusammensetzung, d.h. hier dem B/A-Verhältnis, wurden die Daten der Impedanzmessungen aus Abb. 9.10 neu aufgetragen. In Abb. 9.13 sind Qualitätsfaktor Q , Permittivität ϵ_r , Steuerbarkeit τ_ϵ sowie Bewertungsfaktor FOM gegen das B/A-Verhältnis der jeweiligen Schicht aufgetragen (vgl. dazu Abb. 8.17). Die verschiedenen Ba/Sr-Verhältnisse sind entsprechend farblich markiert.

Für den Qualitätsfaktor ist ein deutlicher Einfluss des B/A-Verhältnisses zu erkennen. Die stöchiometrischen Schichten zeigen eher niedrige Qualitätsfaktoren im Bereich von 50–110. Eine Ausnahme stellt die stöchiometrische $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ -Schicht auf Pt(111) mit einem Wert von $Q = 211$ dar. Die höchsten Qualitätsfaktoren werden für die titanreichen $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ - und $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ -Kondensatoren beobachtet. Dennoch sind auch unter den titanreichen Schichten einige Kondensatoren mit niedrigen Qualitätsfaktoren zu beobachten. Die Einstellung einer titanreichen Zusammensetzung genügt somit nicht, um hohe Werte für Q zu erreichen. Ein eindeutiger Zusammenhang mit der Permittivität kann nicht bestätigt werden. Die stöchiometrischen Schichten zeigen aber eher höhere Werte von ϵ_r . Leicht erhöhte Werte zeigen die stöchiometrischen Schichten auch in Bezug auf die Steuerbarkeit, wobei hier wieder ein klarer Zusammenhang zu der Permittivität der Schicht erkannt werden kann (vgl. die Auftragung von ϵ_r gegen τ_ϵ in Abb. 9.10). Die höchsten Bewertungsfaktoren werden für die titanreichen $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ - und $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ -Kondensatoren beobachtet, da hier der Einfluss von Q überwiegt.

Die Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften vom Titan-Gehalt in (Ba,Sr)TiO₃-Kondensatoren wurde in der Literatur schon mehrfach untersucht. YAMAMICHI *et al.* fanden eine deutliche Abhängigkeit der Permittivität vom B/A-Verhältnis, wobei die höchsten Werte ($\epsilon_r \approx 600$) für ideal stöchiometrische bzw. einen leichten Barium-Überschuss beobachtet wurden [83]. Als mögliche Erklärung für dieses Verhalten wurde eine Verbesserung der Kristallinität der Schichten durch die Kompensation von vorhandenen Sauerstoff-Leerstellen vorgeschlagen. In einer anderen Arbeit wurde die höchsten Permittivitäten für exakt stöchiometrische Schichten gefunden ($\epsilon_r \approx 1050$), Abweichungen von der idealen Stöchiometrie äußerten sich in deutlich verringerten Werten von ϵ_r [85]. Stöchiometrische $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ -Schichten mit einem ϵ_r von 1000–1200 wurden in der Arbeit von BAYER hergestellt [16]. Ergebnisse von PLD-Schichten zeigen ebenfalls eine deutliche Abhängigkeit der Permittivität vom Titangehalt, ein Einfluss auf den Qualitätsfaktor kann dort hingegen nicht bestätigt werden [94]. Allgemein ist die Erklärung akzeptiert, dass überschüssiges Titan bzw. Ba/Sr-Leerstellen die Polarisierbarkeit der Schicht senkt, eine ausführliche Beschreibung findet sich in [64]. Die hohe Dichte an Punktdefekten der titanreichen Schichten stört die

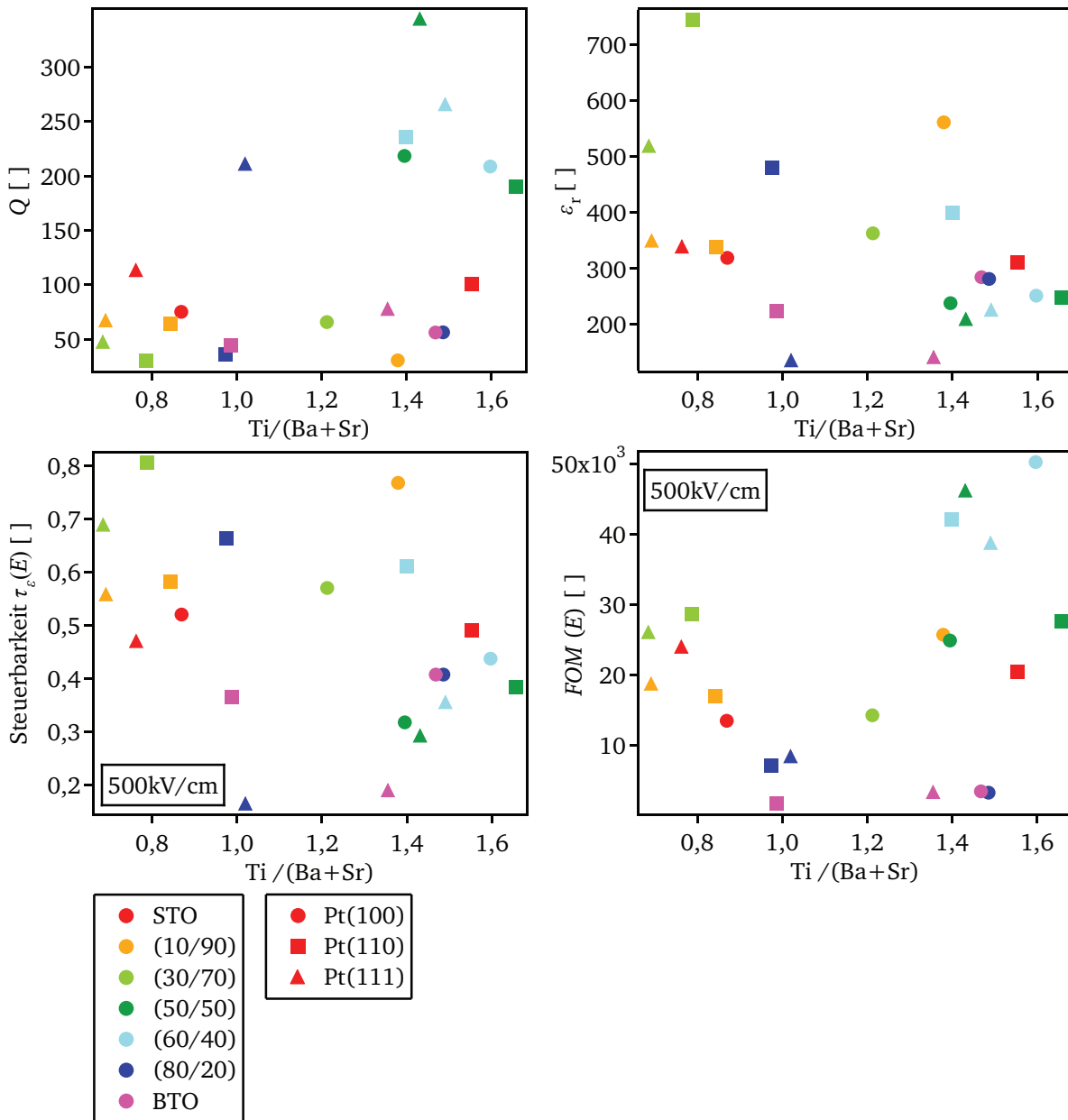


Abbildung 9.13: Dargestellt sind die Ergebnisse der dielektrischen Charakterisierung der BST-Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung, welche auf allen drei Platin-Substratorientierungen hergestellt wurden. In Abhängigkeit vom Ba- bzw. Sr-Gehalt im Target sind Qualitätsfaktor Q , Permittivität ϵ_r , Steuerbarkeit τ_e und FOM (*figure of merit*, siehe Gl. 3.6) aufgetragen.

Symmetrie der Kristallstruktur und verringert die Permittivität der Schicht. Hohe Defektdichten konnten in den exemplarischen HRTEM-Aufnahmen an einer titanreichen SrTiO₃-Schicht in dieser Arbeit gefunden werden (vgl. Abb. 8.23).

In der Arbeit von SCHAFRANEK konnten darüber hinaus hohe Qualitätsfaktoren für titanreiche Schichten beobachtet werden, stöchiometrische Schichten zeigten dort dagegen erhöhte Verluste [14]. Dieser Trend kann, mit wenigen Ausnahmen, auch in dieser Arbeit beobachtet werden. Es muss jedoch angemerkt werden, dass in der Arbeit von SCHAFRANEK das B/A-Verhältnis über eine Variation des Depositionsabstands d_{st} verändert wurde, im Gegensatz zur Verwendung von unterschiedlichen Pt-Substratorientierungen. Neben der Änderung im Titan-Gehalt wurden dort deutliche Unterschiede in der Morphologie der Schichten beobachtet, welche sich ebenfalls auf die dielektrischen Eigenschaften auswirken kann. In einer anderen Arbeit konnten durch eine Dotierung der (Ba,Sr)TiO₃-Schicht mit TiO₂ die dielektrischen Verluste deutlich reduziert werden, allerdings auf Kosten der Permittivität [228]. Die gezielte Kontrolle des Titangehalts wird daher auch allgemein als wichtiger Faktor für Optimierung von Dünnschicht-Kondensatoren angesehen [2].

Um den Zusammenhang zwischen hohen Qualitätsfaktoren Q und der Permittivität ϵ_r (welche proportional zur Steuerbarkeit τ_ϵ ist, siehe Abb. 9.10) weiter zu untersuchen, wurde Q gegen den Faktor der maximalen Steuerbarkeit $\eta = C_{max}/C_{min}$ (engl. *tuning ratio*) aufgetragen (siehe Abb. 9.14). Der Faktor η wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit gewählt. Zusätzlich sind Literaturdaten in der Grafik eingefügt, das Ba/Sr-Verhältnis ist jeweils angegeben. Diese Art der Darstellung wurde nach der Arbeit von TIGGELMAN gewählt, in welcher bereits ein Zusammenhang zwischen Q und η nachgewiesen werden konnte [271]. Dort wurde auch ein empirischer Zusammenhang formuliert:

$$Q^{-1} = (\eta^{0,7} - 1)/150 \quad (9.1)$$

Die hier gezeigten Daten sowie die verwendeten Literaturdaten des Qualitätsfaktors zeigen etwas niedrigere Werte als in der Publikation von TIGGELMAN [271]. Dabei zeigt folgende Funktion eine gute Übereinstimmung mit den hier gezeigten Werten: $Q^{-1} = (\eta^{0,7} - 1)/100$. Diese Funktion ist in Abb. 9.14 zur besseren Vergleichbarkeit eingezeichnet.

Die hergestellten Kondensatoren folgen dabei größtenteils dem allgemeinem Trend, d.h. Kondensatoren mit hohen Qualitätsfaktoren zeigen niedrige Steuerbarkeiten. Umgekehrt zeigen Kondensatoren mit niedrigen Qualitätsfaktoren hohe Steuerbarkeiten. Auffällig ist die Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃-Schicht auf Pt(110) (hellblaues Quadrat in Abb. 9.14), welche bei einem hohen Qualitätsfaktor gleichzeitig eine vergleichbar hohe Steuerbarkeit zeigt. Dementsprechend zeigt dieser Kondensator einer der höchsten Bewertungsfaktoren. Ebenfalls auffällig sind die Werte der Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃-Schicht von PERVEZ *et al.*, welche einen sehr hohen Qualitätsfaktor bei sehr hoher Steuerbarkeit aufweist (in dieser Arbeit wurden sogar noch höhere Werte für η von 11,4 ($Q = 41$) und 13,7 ($Q = 75$) erzielt, welche aus Gründen der Darstellung nicht in der Abbildung gezeigt sind) [13].

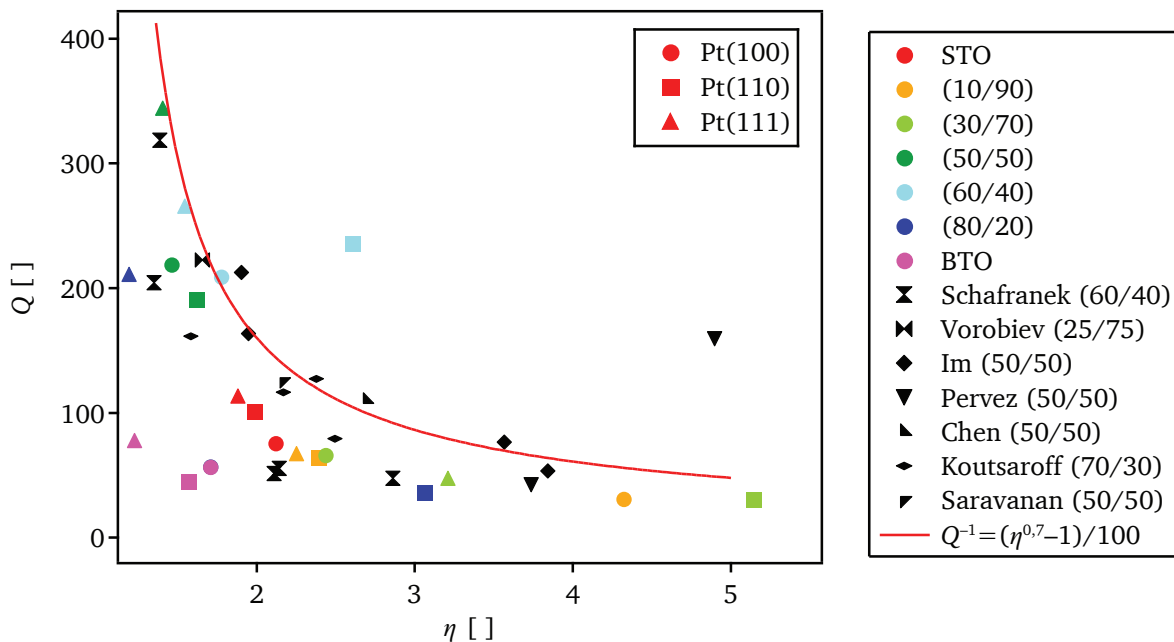


Abbildung 9.14: Gezeigt ist die Darstellung von Qualitätsfaktor Q gegen den Faktor der maximalen Steuerbarkeit der Kapazität $\eta = C_{\max}/C_{\min}$ (bei 500 kV/cm) nach TIGGELMAN [271]. Aufgetragen sind neben den hergestellten Kondensatoren mit verschiedenen Target-Zusammensetzungen folgende Literaturdaten: SCHAFRANEK [188], VOROBIEV [259], IM [104], PERVEZ [13], CHEN [272], KOUTSAROFF [273], SARAVANAN [260]. Alle Messungen wurden im MHz-Bereich durchgeführt. Weiterhin ist die empirische Abhängigkeit nach TIGGELMAN eingezeichnet, wobei die Formel hier lautet: $Q^{-1} = (\eta^{0.7} - 1)/100$.

Die hohe Qualität dieser Schichten wurde auf eine gute Kontrolle des Sauerstoffanteils während der Schichtabscheidung (durch RF Magnetron-Kathodenzerstäubung) zurückgeführt. Bereits im Strukturkapitel (siehe Abschnitt 7.5) konnte gezeigt werden, dass sich die kristalline Qualität durch eine optimierte Zugabe von Sauerstoff zum Prozessgas verbessern lässt (vgl. Abb. 7.20). Die Untersuchungen zum Einfluss des Sauerstoffgehalts während der Schichtabscheidung auf die dielektrischen Eigenschaften sind im Abschnitt 9.2.8 gezeigt.

Die Ergebnisse in Abb. 9.14 zeigen, dass durch die Wahl des Ba/Sr-Verhältnisses und der Depositionsparameter (d.h. indirekt des Titan-Gehalts) entsprechend die gewünschten Eigenschaften des Kondensators eingestellt werden können. Ähnliche Zusammenhänge wurden in der Literatur mehrfach beschrieben [13, 25, 272–274]. Ein möglicher Erklärungsansatz ist, dass Schichten mit hoher Permittivität auch hohe dielektrische Verluste aufgrund der Phononen-Anregung zeigen. Durch einer erhöhte Defektdichte, z. B. durch einen Titan-Überschuss oder Sauerstoff-Leerstellen, wird die Kristallsymmetrie gestört. Dadurch ist weniger Phononen-Anregung möglich, so dass sich die dielektrischen Verluste bei einer gleichzeitig reduzierten Permittivität reduzieren.

9.2.6 Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften von der Pt-Substratorientierung

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der verwendeten Platin-Substratorientierung auf die dielektrischen Eigenschaften diskutiert. Deutlich zeigt sich dieser Einfluss vor allem in der sehr

unterschiedlichen Permittivität der Schichten, was in Abb. 9.9 deutlich zu erkennen ist. In Kapitel 8.3.5 konnte gezeigt werden, dass sich die Schicht-Zusammensetzung durch die Wahl der Substratorientierung beeinflussen lässt. Dadurch überlagern sich hier mehrere Effekte und der Einfluss der Orientierung kann nur qualitativ betrachtet werden. In Kapitel 7 wurde gezeigt, dass die Schichten je nach Substratorientierung verschiedene Texturen ausbilden. Es muss dabei beachtet werden, dass die hergestellten Schichten nicht als streng epitaktisch bezeichnet werden können. Für das Wachstum auf Pt(100) wurden polykristalline Schichten mit (100)-Vorzugsorientierung beobachtet. Die Schichten auf Pt(111) zeigen ebenfalls polykristalline Strukturen mit einer (110)-Vorzugsorientierung. Für die Pt(110)-Orientierung bilden sich sehr stark texturierte Schichten mit (110)-Vorzugsorientierung (mit Ausnahme der BaTiO₃-Schicht), was darauf hindeutet, dass die Bildung der (110)-Oberfläche bei diesen Depositionsparametern energetisch bevorzugt ist. Die gute Anpassung der (Ba,Sr)TiO₃-Schichten auf dem Pt(110)-Substrat deutet auf eine gute Kristallinität der Schicht, was sich in einer verbesserten Permittivität bemerkbar machen kann. Für vier verschiedene Ba/Sr-Verhältnisse zeigt die Schicht auf Pt(110) dann auch die höchste Permittivität ϵ_r und entsprechend auch die höchste Steuerbarkeit τ_ϵ . Für Schichten mit höherem Barium-Gehalt (Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃, Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO₃ und BaTiO₃) zeigen die Schichten auf Pt(111) die geringste Permittivität. Die BaTiO₃-Schicht auf Pt(100) zeigte bei den strukturellen Untersuchungen eine starke Texturierung, evtl. sogar eine Epitaxie. Interessanterweise zeigt diese Schicht auch wieder die höchste Permittivität aller BaTiO₃-Schichten. Auch in der Literatur konnte für epitaktisches BaTiO₃ eine hohe Permittivität gemessen werden [187]. Die Sr-reichen Schichten (SrTiO₃ und Ba_{0,1}Sr_{0,9}TiO₃) auf Pt(100) zeigen ebenfalls hohe Permittivitäten. In einer weiteren Experimentserie konnten für SrTiO₃-Schichten auf Pt(100) sogar Permittivitäten > 1000 gemessen werden (es handelt sich dabei um einen separat hergestellten Kondensator, siehe Abschnitt 9.2.8 und Abb. 9.17). Ähnlich hohe Werte wurden in der Literatur für (100)-orientierte SrTiO₃-Schichten gemessen [275]. Auch in einer anderen Arbeit an SrTiO₃-Schichten konnte die *in-plane* Anisotropie der dielektrischen Eigenschaften deutlich gezeigt werden und besonders hohe Permittivitäten für die (100)-Richtung beobachtet werden [276] (es handelt sich dabei um eine Messung an Interdigitalkondensatoren).

In der Literatur finden sich eine Reihe von Untersuchungen zum Einfluss der (Ba,Sr)TiO₃-Schichtorientierung auf die dielektrischen Eigenschaften [277–283]. Berechnungen nach einer phänomenologischen Landau-Devonshire-Theorie für Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃-Schichten zeigen, dass für (110)-orientierte Schichten Permittivitäten von 500–1000 und für (111)-orientierte Schichten Werte für ϵ_r von 400-1000 möglich sind [284]. Diese Berechnungen deuten darauf hin, dass der Einfluss der Orientierung für perfekt orientierte Schichten eher als gering einzustufen ist. In dieser Arbeit konnten jedoch keine streng epitaktischen Schichten hergestellt werden. Es deutet jedoch einiges darauf hin, dass sich die Kristallinität bei den gewählten Depositionsbedingungen je nach Substratorientierung deutlich unterscheidet und so zu den deutlichen Unterschieden in der Permittivität führt. In der Arbeit von PADMINI *et al.* konnte gezeigt werden, dass sich das Verhältnis zwischen (110)- und (100)-Textur der Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃-Schicht sehr stark auf die Steuerbarkeit auswirkt, wobei hier die Texturierung durch eine Variation des Sauerstoffanteils im Prozessgas (RF Magnetron Kathodenzerstäubung) verändert werden konnte [285]. Dieses Ergebnis unterstreicht

erneut die Bedeutung der Kontrolle des Sauerstoff-Gehalts während der Schichtabscheidung. Es ist denkbar, dass für jede Pt-Substratorientierung eine ideale Sauerstoff-Konzentration zur Ausbildung der gewünschten Texturierung bestimmt werden muss, wie z. B. eine Arbeit an $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ andeutet [201]. Der Einfluss der Gitterfehlpassung auf die dielektrischen Eigenschaften muss dabei auch berücksichtigt werden [286]. Weitere Experimente sind notwendig um den Einfluss des Sauerstoffanteils während der Deposition auf die Struktur und damit auch die dielektrischen Eigenschaften weiter zu verstehen.

9.2.7 Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften vom Ausheizschritt

Bisher wurden die Ergebnisse der dielektrischen Charakterisierung ausschließlich für die ausgeheizten Kondensatoren gezeigt. Der Einfluss dieser Temperaturbehandlung in Sauerstoff-Atmosphäre (eine Stunde bei 500 °C und 0,5 Pa O_2) wird in diesem Abschnitt diskutiert. Ein Teil der hergestellten Kondensatoren wurde dafür direkt nach der Abscheidung der oberen Platin-Elektrode dielektrisch charakterisiert. Beispielhaft sind die Änderungen der dielektrischen Eigenschaften in Abb. 9.15 gezeigt. Dort ist jeweils der Qualitätsfaktor Q und die Permittivität ϵ_r in Abhängigkeit des elektrischen Felds vor (*as is*) und nach dem Ausheizen in Sauerstoff (*ann*) für die $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Kondensatoren gezeigt. Durch den Ausheizschritt werden die dielektrischen Verluste dramatisch gesenkt. Vor dem Auslagern liegen die Werte von Q (bei 0 kV/cm) im Bereich von 35 – 80, danach werden Werte von 100 – 350 gemessen. Der Kurvenverlauf bleibt dabei ähnlich, d. h. mit zunehmendem elektrischen Feld erhöht sich Q . Auch das Verhältnis der einzelnen Proben zueinander bleibt ähnlich. Für die Permittivität sind nur sehr geringe Unterschiede zu erkennen. Die maximalen Werte von ϵ_r ändern sich durch den Ausheizschritt kaum. Es ist zu erkennen, dass die Hysterese für die ausgeheizten Proben deutlich schwächer ausgeprägt ist. Durch die Abscheidung der oberen Platin-Elektrode kommt es zu einer Reduzierung der Grenzfläche, d. h. eine lokale Erhöhung der Defektdichte am BST/Pt-Kontakt [14]. Diese Defekte bilden eine Raumladungszone, welche als Grenzflächenkondensator wirkt. Die Kapazität dieses Grenzflächenkondensators hängt von der angelegten Spannung ab. Am unteren Pt/BST-Kontakt kann eine andere Defektkonzentration vorliegen als am oberen Kontakt, so dass je nach Spannungsrichtung eine unterschiedliche Kapazität gemessen wird [15, 287]. Die Reduzierung der Hysterese in der $\epsilon_r(E)$ -Kennlinie durch den Ausheizschritt deutet demnach ebenfalls auf veränderte Kontakteigenschaften (analog zu den Ergebnissen der elektrischen Charakterisierung in Abschnitt 9.1). Es wird angenommen, dass durch das Heizen in Sauerstoff die Konzentration der Sauerstoff-Leerstellen verringert wird.

Um den Effekt des Ausheizens auf die dielektrischen Eigenschaften zu quantifizieren, wurden die Mittelwerte bei 0 kV/cm vor und nach dem Ausheizen für Q , ϵ_r und τ_e gebildet. In Abb. 9.16 ist der jeweilige Quotient (z.B. $Q(\text{ann})/Q(\text{as is})$) gegen das B/A-Verhältnis der jeweiligen Schicht aufgetragen. Das jeweilige Ba/Sr-Verhältnis ist markiert. Die dielektrischen Verluste können dabei für die $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ - und $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Kondensatoren deutlich reduziert werden, der Qualitätsfaktor steigt nach dem Ausheizen um einen Faktor von 3 bis sogar über 5. Die Verluste der BaTiO_3 -Kondensatoren und des SrTiO_3 -Kondensators können hingegen über den Auslagerungs-

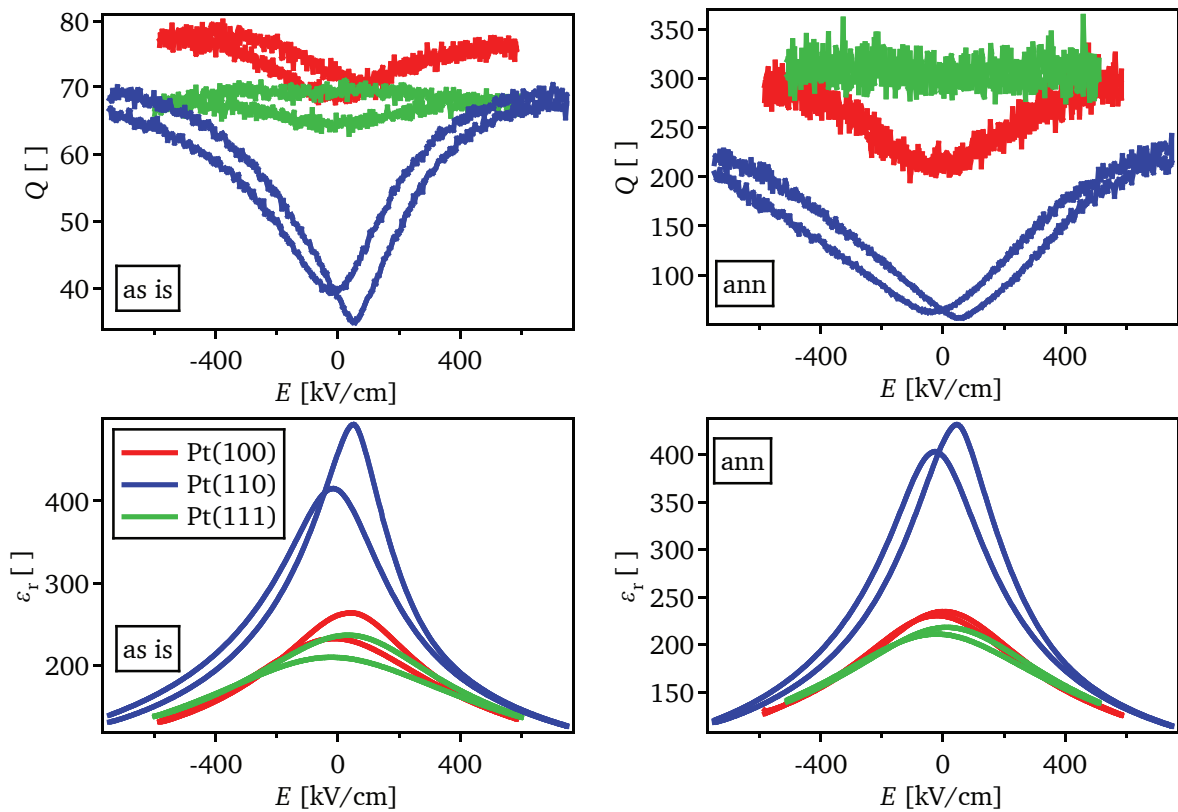


Abbildung 9.15: Vergleich der dielektrischen Eigenschaften der $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Kondensatoren vor und nach dem Ausheizen (Messung bei 0,1 MHz). Links ist die Messung direkt nach der Abscheidung der oberen Pt-Elektrode gezeigt, rechts nach dem Auslagerungsschritt in Sauerstoff.

schritt nur sehr geringfügig reduziert werden. Die Permittivität ϵ_r der Kondensatoren lässt sich durch den Ausheizzschritt kaum verbessern. Für den Großteil der Schichten ist sogar eine geringe Abnahme der Permittivität bei 0 kV/cm zu beobachten. Die Steuerbarkeit kann für einen Teil der Kondensatoren verbessert werden, wobei hier der Trend ungefähr den Änderungen in ϵ_r folgt. Die Unterschiede ergeben sich vermutlich durch eine leicht veränderte Kurvenform durch die Reduzierung der Hysterese nach dem Ausheizen.

Die Verbesserung der dielektrischen Eigenschaften durch den Ausheizzschritt in Sauerstoff wurde auch in der Literatur beobachtet, wobei der Effekt jeweils stark von der jeweiligen Herstellungsmethode, Stöchiometrie und Mikrostruktur abhängt [2, 288]. Die Verbesserung des Qualitätsfaktors wird vor allem der Reduzierung der Defektdichte [289] und der nachträglichen Reduzierung der Spannungen [67] zugeschrieben. Weitere Publikationen zeigen, dass für eine Verbesserung der Permittivität vermutlich höhere Temperaturen im Bereich von 800–1000 °C notwendig sind [290, 291], wobei hier auch die Temperatur während der Abscheidung einen starken Einfluss auf die Permittivität hat [292].

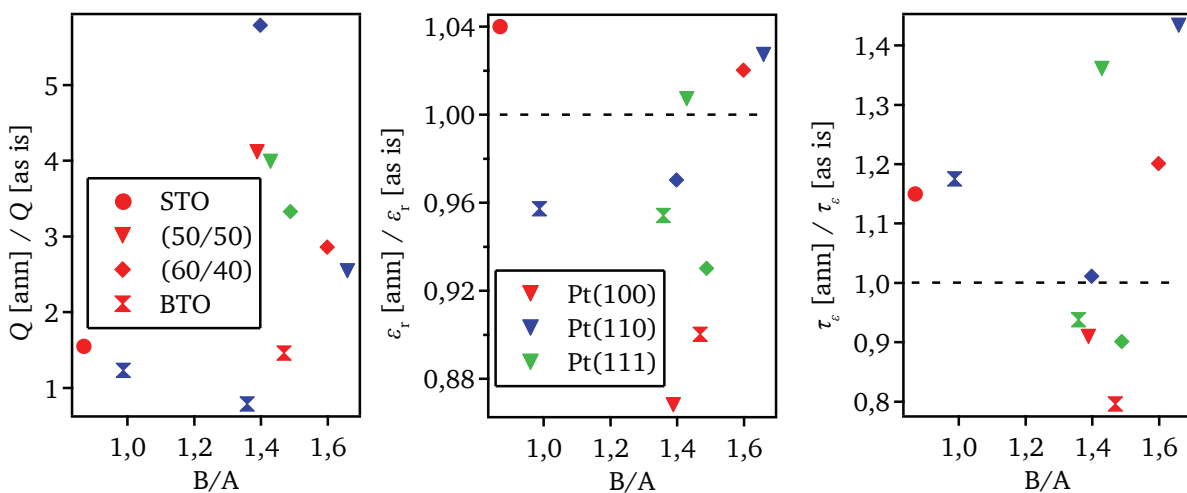


Abbildung 9.16: Vergleich der dielektrischen Eigenschaften vor und nach dem Ausheizen (Messung bei 0,1 MHz). Dargestellt ist jeweils der Quotient der Werte (Q , ϵ_r und τ_ϵ) nach dem Ausheizen und direkt nach der Schichtabscheidung in Abhängigkeit des jeweiligen B/A-Verhältnisses. Das Ba/Sr-Verhältnis ist durch Symbole markiert, die Pt-Substratorientierung ist farblich dargestellt.

9.2.8 Untersuchungen der dielektrischen Eigenschaften von STO

Bisher wurden die dielektrischen Eigenschaften für Schichten mit verschiedenen Ba- bzw. Sr-Gehalten, welche bei den gleichen Depositionsparametern abgeschieden wurden, verglichen und diskutiert. Dieser Abschnitt beschränkt sich auf die Untersuchung einer systematischen Reihe von SrTiO₃-Kondensatoren. In diesem Fall wurde als Parameter der Substrat-Target-Abstand d_{st} variiert. Es wurden wie zuvor Schichten auf allen drei Platin-Substratorientierungen simultan unter Standardbedingungen (650 °C, 4 Pa, 50 W RF und 1 % O₂) abgeschieden. Der Abstand zwischen Substrat und Target wurde in fünf Schritten von 5 cm auf 10 cm erhöht, d. h. in Summe wurden

15 Schichten hergestellt. Da sich die Depositionsrates mit d_{st} ändert (siehe auch Abb. 7.11), wurde die Dauer der Abscheidung so angepasst, dass alle Schichten eine ähnliche Schichtdicke aufweisen (z. B. 60 min bei $d_{st} = 5$ cm und 360 min bei $d_{st} = 10$ cm). Die Schichtdicke liegt für alle Schichten im Bereich von 300–400 nm (vgl. Abb. 9.17). Anschließend wurde der obere Pt-Kontakt aufgebracht und der Kondensator für eine Stunde bei 500 °C in 0,5 Pa Sauerstoff ausgeheizt, d. h. die dielektrischen Messungen wurden ausschließlich für den ausgeheizten Kondensator durchgeführt. Es sei angemerkt, dass für den Substrat-Target-Abstand von 10 cm drei neue Proben hergestellt wurden und es sich nicht um die Proben aus Abschnitt 9.2.2 handelt.

Die Auswertung der dielektrischen Charakterisierung erfolgte wie in Abschnitt 9.2.2, d. h. es wurden die Mittelwerte (bei 0 kV/cm) aus mindestens fünf Messungen an verschiedenen Kontakten gebildet. Diese Mittelwerte wurden in Abhängigkeit des Substrat-Target-Abstands d_{st} aufgetragen und sind in Abb. 9.17 dargestellt. Die zugehörigen Stöchiometrien der Schichten sind ebenfalls in Abb. 9.17 gezeigt. Der Großteil der Schichten ist titanreich, erst bei 8,8 cm und 10 cm bilden sich stöchiometrische Schichten auf Pt(100) und Pt(111). Alle Schichten auf Pt(110) sind titanreich.

STO - Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften vom Depositionsabstand

In Abb. 9.17 ist zu erkennen, dass für den Qualitätsfaktor die höchsten Werte für einen niedrigen Depositionsabstand von 5 cm erreicht werden. Mit zunehmendem Depositionsabstand sinkt Q wobei der Abfall nicht gleichmäßig auftritt. Für $d_{st} = 10$ cm beträgt Q ca. 80–90, was in guter Übereinstimmung mit den vorherigen Messungen in Abb. 9.10 ist (Q beträgt dort ca. 80–110 bei den selben Depositionsbedingungen). Für die Permittivität wird eine stetige Zunahme der Werte mit steigendem d_{st} beobachtet. Dabei steigt ϵ_r von ca. 200 bei 5 cm auf ca. 300 bei 7,5 cm. Die höchsten Werte werden für einen Substrat-Target-Abstand von 10 cm gemessen, SrTiO₃ auf Pt(100) zeigt einen Wert für ϵ_r von 1147, für die Schichten auf Pt(110) und Pt(111) werden Werte von 575 und 545 gemessen. Hier zeigen sich sehr deutliche Abweichungen zu den ersten Proben aus Abb. 9.10, dort beträgt ϵ_r nur ca. 320 und es ist kein Unterschied für die verschiedenen Substrat-orientierungen zu erkennen. Eventuell lassen sich diese Unterschiede auf einen unterschiedlichen Ausgangszustand des SrTiO₃-Targets erklären, z.B. ein veränderter Oxidationszustand der Target-Oberfläche. Mehr Proben wären notwendig um die Streuung der Messergebnisse zu untersuchen.

Besonders auffällig sind die hohen Werte für die Permittivität der SrTiO₃-Kondensatoren bei hohen Substrat-Target-Abständen d_{st} . Für Strontiumtitanat-Einkristalle beträgt ϵ_r nur 300 [293], d. h. die Permittivitäten liegen in dieser Arbeit für die dünnen SrTiO₃-Schichten um das zwei- bis vierfache höher. In der Literatur konnten für dünne SrTiO₃-Schichten ähnliche Beobachtungen auffällig hoher Permittivitäten gemacht werden. Für homoepitaktische SrTiO₃-Schichten konnte bei 80 K ein Wert für ϵ_r von 4800 gemessen werden, was bei 200 K auf ca. 1400 abfiel [275]. Der Einfluss verschiedener Substrate wurde in einer weiteren Arbeit untersucht, wobei gezeigt werden konnte, dass die Permittivität bei 77 K je nach Substratmaterial von 400 bis 700 variiert [294]. Die Änderungen von ϵ_r wurden dabei mit den verschiedenen Spannungszuständen in der SrTiO₃-Schicht erklärt. In der Arbeit von HAENI konnte dann eine spannungsinduzierte Erhöhung der

Curie-Temperatur für stark verspannte SrTiO₃-Dünnschichten beobachtet werden, welche sich durch sehr hohe Permittivitäten bei Raumtemperatur ($\epsilon_r = 7000$, gemessen bei 10 GHz) auszeichnen [295]. Je nach Spannungszustand können die SrTiO₃-Schichten sogar bei Raumtemperatur ferroelektrisch sein.

In dieser Arbeit wurden Platin-Elektroden als Substrat verwendet. Durch die Gitterfehlانpassung von SrTiO₃ zum Substrat entstehen Spannungen in der Schicht, was in Kapitel 7.3 gezeigt werden konnte. Je nach Substrat-Target-Abstand bzw. Depositionsrate ändert sich die Mikrostruktur der Schichten (vgl. die Mikrostrukturuntersuchungen in [14]) und damit auch der Spannungszustand der Schicht. Diese Veränderungen zeigen sich auch in der deutlichen Variation in der Permittivität. Je nach Substratorientierung ergeben sich wieder veränderte Schichtorientierungen bzw. Texturierungen, so dass auch hier Variationen in ϵ_r plausibel erscheinen.

Die Steuerbarkeit der SrTiO₃-Kondensatoren bei 500 kV/cm folgt wieder dem Verlauf der Permittivität, es ist eine nahezu lineare Erhöhung von τ_ϵ mit d_{st} (siehe Abb. 9.17) zu erkennen. Die höchsten Bewertungsfaktoren werden für die Schichten mit hohen Depositionsabständen erreicht. Es wäre weiter zu untersuchen wie sich eine weitere Erhöhung des Depositionsabstands (d. h. eine weitere Reduzierung der Depositionsrate) auf die dielektrischen Eigenschaften auswirkt.

Der Verlauf des Qualitätsfaktors Q und der Permittivität ϵ_r mit dem elektrischen Feld ist in Abb. 9.18 gezeigt. Die Schichten bei $d_{st} = 10$ cm zeigen die höchsten Permittivitäten. Parallel dazu zeigen die Werte von Q einen stark feldabhängigen Verlauf. Die dielektrischen Verluste sinken bei angelegtem Feld. Sinkt die Steuerbarkeit, d. h. wird der Verlauf der Permittivität flacher, so wird auch die Kurvenform des Qualitätsfaktors flacher. Es zeigt sich hier wieder der Zusammenhang zwischen den dielektrischen Verlusten und der Permittivität, welcher bereits für die (Ba,Sr)TiO₃-Kondensatoren beobachtet werden konnte. Die Auftragung des jeweiligen Qualitätsfaktors gegen den Faktor der maximalen Steuerbarkeit η ist in Abb. 9.19 gezeigt. Es zeigt sich erneut der Zusammenhang, dass hohe Steuerbarkeiten zu niedrigen Qualitätsfaktoren führen und umgekehrt, wenngleich die Werte von Q und η im Vergleich zu den Kondensatoren mit höherem Ba-Gehalt eher gering ausfallen (vgl. Abb. 9.14).

Bei der Diskussion der Ergebnisse muss beachtet werden, dass wieder eine Reihe von Faktoren die dielektrischen Eigenschaften beeinträchtigen kann. Der Einfluss der Schichtdicke kann dabei als gering eingestuft werden, da alle Schichten eine Schichtdicke von 300–400 nm aufweisen. Der Einfluss der Substratorientierung kann zwar beobachtet werden; um eine eindeutige Abhängigkeit nachzuweisen, sind aber weitere Experimente notwendig. Dennoch deuten die Ergebnisse darauf hin, dass die Pt(100)-Substratorientierung besonders hohe Permittivitäten in der SrTiO₃-Schicht ermöglicht. Dies ist insofern bemerkenswert, da die SrTiO₃-Schichten auf Pt(100) alle polykristallin sind und nur eine sehr geringe (100)-Texturierung aufweisen (vgl. Abb. 7.12). Die beste Anpassung zum Substrat zeigen die Schichten auf Pt(110), welche eine deutliche (110)-Texturierung aufweisen. Dies äußert sich allerdings nicht in einer erhöhten Permittivität für die SrTiO₃-Schichten auf Pt(110). Ein möglicher Grund für diese Beobachtung könnte eine erhöhte Anisotropie der dielektrischen Eigenschaften von SrTiO₃ im Vergleich zu (Ba,Sr)TiO₃ darstellen [276]. Die Schichten auf Pt(111) zeigen geringe Steuerbarkeiten und niedrige dielektrische Ver-

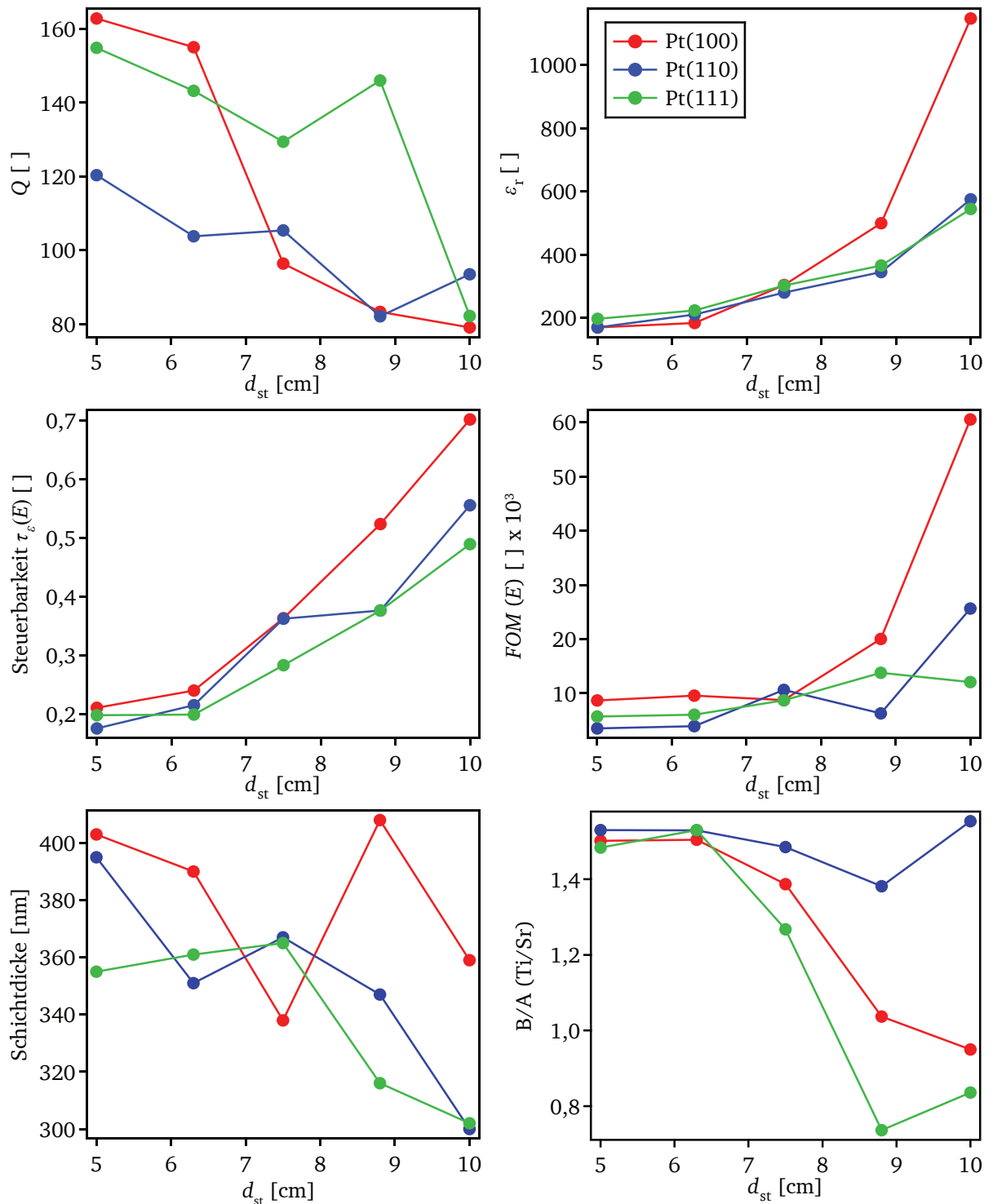


Abbildung 9.17: Dargestellt sind die Ergebnisse der dielektrischen Charakterisierung der STO-Schichten, welche bei verschiedenen Depositionsabständen d_{st} hergestellt wurden. In Abhängigkeit von d_{st} sind Qualitätsfaktor Q , Permittivität ϵ_r , Steuerbarkeit τ_ϵ und FOM (figure of merit, siehe Gl. 3.6) aufgetragen. Steuerbarkeit und FOM beziehen sich auf eine elektrische Feldstärke von 500 kV/cm. Außerdem ist noch die Schichtdicke aller Schichten angegeben.

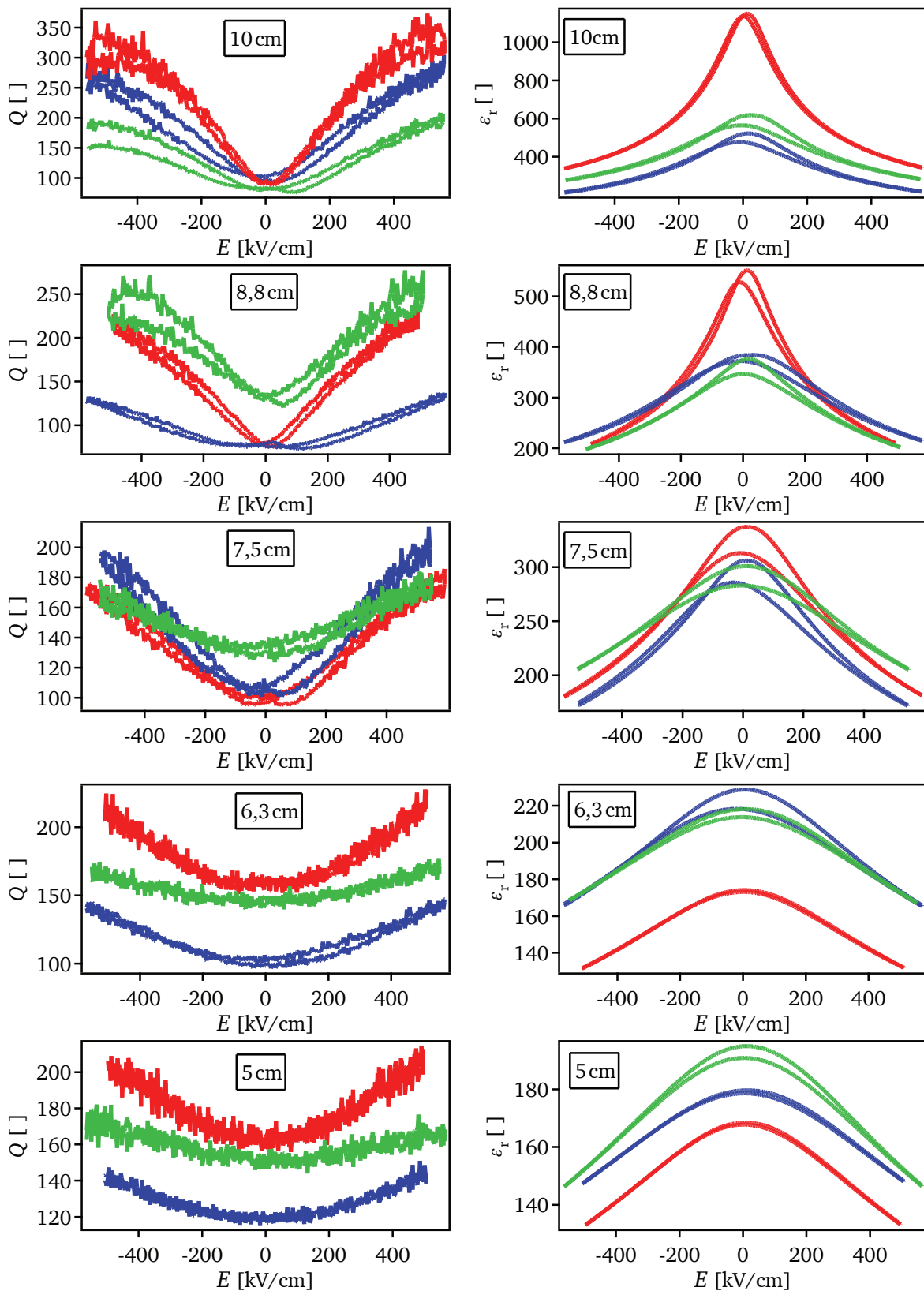


Abbildung 9.18: Gezeigt sind der Verlauf des Qualitätsfaktors Q (links) und der Permittivität ϵ_r (rechts) mit dem elektrischen Feld E für die SrTiO₃-Reihe. Der variierte Depositionsabstand ist angegeben. Es wurde eine repräsentative Messung eines Kontakts ausgewählt. Die Mittelwerte bei 0 kV/cm sind in Abb. 9.17 gezeigt. Substratorientierung: Rot: Pt(100), Blau: Pt(110), Grün: Pt(111).

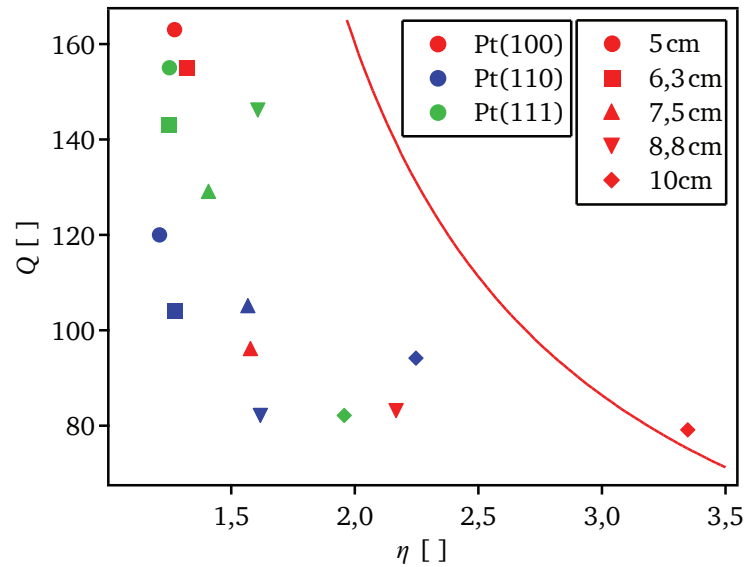


Abbildung 9.19: Gezeigt ist die Darstellung von Qualitätsfaktor Q gegen den Faktor der maximalen Steuerbarkeit der Kapazität $\eta = C_{\max}/C_{\min}$ (bei 500 kV/cm) nach TIGGELMAN [271]. Die STO-Schichten wurden bei verschiedenen Depositionsabständen d_{st} auf den drei verschiedenen Platin-Substratorientierungen abgeschieden. Es handelt sich dabei nicht um die gleichen 10 cm-Schichten wie in Abschnitt 9.2.2. Zur besseren Vergleichbarkeit mit Abb. 9.14 ist die empirische Abhängigkeit nach TIGGELMAN eingezeichnet, wobei die Formel hier lautet: $Q^{-1} = (\eta^{0,7} - 1)/100$.

luste. Der Einfluss des B/A-Verhältnisses auf die dielektrischen Eigenschaften lässt sich nicht eindeutig bestimmen. Interessant ist jedoch, dass alle Schichten auf Pt(110) titanreich sind. Dennoch lässt sich für die Permittivität eine stetige Zunahme für steigende Depositionsabstände feststellen. Bei $d_{st} = 5$ cm beträgt ϵ_r noch 170, bei $d_{st} = 10$ cm erhöht sich ϵ_r auf 575. Das B/A-Verhältnis ändert sich dabei nicht entscheidend, der Sauerstoffgehalt der Schichten kann sich jedoch leicht verändern. Eine veränderte Sauerstoffleerstellenkonzentration kann sich dabei deutlich auf die dielektrischen Eigenschaften auswirken. Eine weitere Erklärung könnte eine veränderte Mikrostruktur und Korngröße der SrTiO₃-Schichten für verschiedene Substrat-Target-Abstände darstellen. In der Arbeit von SCHAFRANEK konnte für Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃ gezeigt werden, dass mit steigendem Depositionsabstand, d. h. einer geringeren Depositionsrate, sowohl die Rauigkeit vergrößert als auch die laterale Korngröße verringert wird [14]. Auch Arbeiten an Ba_{0,1}Sr_{0,9}TiO₃ und Ba_{0,3}Sr_{0,7}TiO₃ belegen einen deutlichen Einfluss des Substrat-Target-Abstands auf die Mikrostruktur und Korngröße der (Ba,Sr)TiO₃-Schicht [296]. Zudem belegen weitere Arbeiten den deutlichen Einfluss der Korngröße auf die dielektrischen Eigenschaften der (Ba,Sr)TiO₃-Schichten [193, 194]. Am Beispiel der SrTiO₃-Schichten lässt sich daher schließen, dass durch den Depositionsabstand während der Schichtabscheidung die dielektrischen Eigenschaften verändert werden können. Experimente mit noch größeren Substrat-Target-Abständen wären notwendig um herauszufinden, ob sich die dielektrischen Verluste weiter erhöhen und die Permittivität weiter steigt. Die Unterschiede in den dielektrischen Eigenschaften sind bei gleicher Stöchiometrie wahrscheinlich auf die Mikrostruktur der Schichten zurückzuführen.

Zusätzlich zur Variation des Depositionsabstands bei der Abscheidung von SrTiO_3 wurde in dieser Arbeit auch der Sauerstoffanteil im Prozessgas sowie der Ort des Sauerstoffeinlasses verändert. Diese Schichten wurden alle auf Pt(111) bei einem Depositionsabstand von 10 cm abgeschieden. Die Kondensatoren wurden wie in Abschnitt 5.2 beschrieben hergestellt. Es sind nur Ergebnisse der ausgeheizten Kondensatoren gezeigt. Es ist zu beachten, dass für die spannungsabhängigen Impedanzmessungen eine geringere Spannung als in den vorherigen Untersuchungen der (Ba,Sr)TiO₃-Kondensatoren verwendet wurde. Die Steuerbarkeit bezieht sich daher in diesem Fall auf ein elektrisches Feld von 300 kV/cm. Die zugehörigen Stöchiometrien sind in Abb. 8.14 gezeigt. Die Übersicht der dielektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit des B/A-Verhältnisses ist in Abb. 9.20 gezeigt. Dabei wurden neben den Kondensatoren, welche mit verändertem Sauerstoffgehalt im Prozessgas abgeschieden wurden, auch die Kondensatoren der STO-Abstandsreihe (vgl. Abb. 9.17) sowie die drei STO-Kondensatoren der BST-Reihe (vgl. Abb. 9.10) berücksichtigt.

Ein deutlicher Einfluss der Sauerstoffkonzentration im Prozessgas auf die dielektrischen Verluste ist direkt ersichtlich. Die Schichten, welche bei 1 % Sauerstoff im Prozessgas abgeschieden wurden, zeigen einen maximalen Qualitätsfaktor von ca. 150. Durch eine Erhöhung des Sauerstoffanteils während der Deposition steigt Q auf Werte von 200–250. Die höchsten Werte werden für einen Sauerstoffanteil von 10–30 % gemessen. Ob der Sauerstoff dabei oberhalb oder unterhalb des Targets in die Depositionskammer eingelassen wird scheint sich zunächst stark auf die Zusammensetzung der Schichten auszuwirken (siehe Abb. 8.14). Der Zusammenhang zwischen Stöchiometrie und Qualitätsfaktor konnte dabei schon nachgewiesen werden (siehe Abschnitt 9.2.5). Daneben ist es auffällig, dass durch eine erhöhte Zugabe von Sauerstoff zum Prozessgas die dielektrischen Verluste sowohl für stöchiometrische als auch titanreiche Schichten reduziert werden können. Dennoch zeigen die titanreichen Schichten tendenziell höhere Qualitätsfaktoren.

Für die Permittivität ϵ_r der STO-Schichten zeigt sich, dass erhöhte Sauerstoffanteile im Prozessgas eher eine Reduktion der Permittivität bewirken. Für die stöchiometrischen Schichten werden Werte von ca. 300 gemessen, was leicht unter den 1 %-Schichten mit ca. 350 liegt. Durch die geringe Probenanzahl kann der Effekt jedoch nicht eindeutig quantifiziert werden. Für die titanreichen Schichten werden Werte von ca. 200 gemessen. Beim Vergleich der Permittivität muss beachtet werden, dass alle STO-Schichten mit zusätzlicher Sauerstoff-Zugabe im Prozessgas auf Pt(111) bei $d_{\text{st}} = 10$ cm abgeschieden wurden. Der Einfluss der Pt-Substratorientierung kann daher hier nicht untersucht werden. Die höchsten Werte für ϵ_r werden allerdings wie zuvor beobachtet für die Schichten mit 1 % Sauerstoff gemessen (545 für den Kondensator auf Pt(111) bei $d_{\text{st}} = 10$ cm, B/A=0,84). Dieser Wert kann durch eine Zugabe von Sauerstoff zum Prozessgas nicht erhöht werden. Es zeigt sich aber, dass die Streuung der Werte vergleichsweise hoch ist, was an den deutlich unterschiedlichen Werten für die STO-Schichten (abgeschieden mit 1 % Sauerstoff bei $d_{\text{st}} = 10$ cm) zu erkennen ist. Weitere Experimente sind notwendig um die Reproduzierbarkeit der Daten zu überprüfen. Die Ursache für die geringe Verschlechterung von ϵ_r mit steigendem Sauerstoffanteil im Prozessgas ist bislang noch unklar. Ein möglicher Erklärungsansatz ist, dass sich

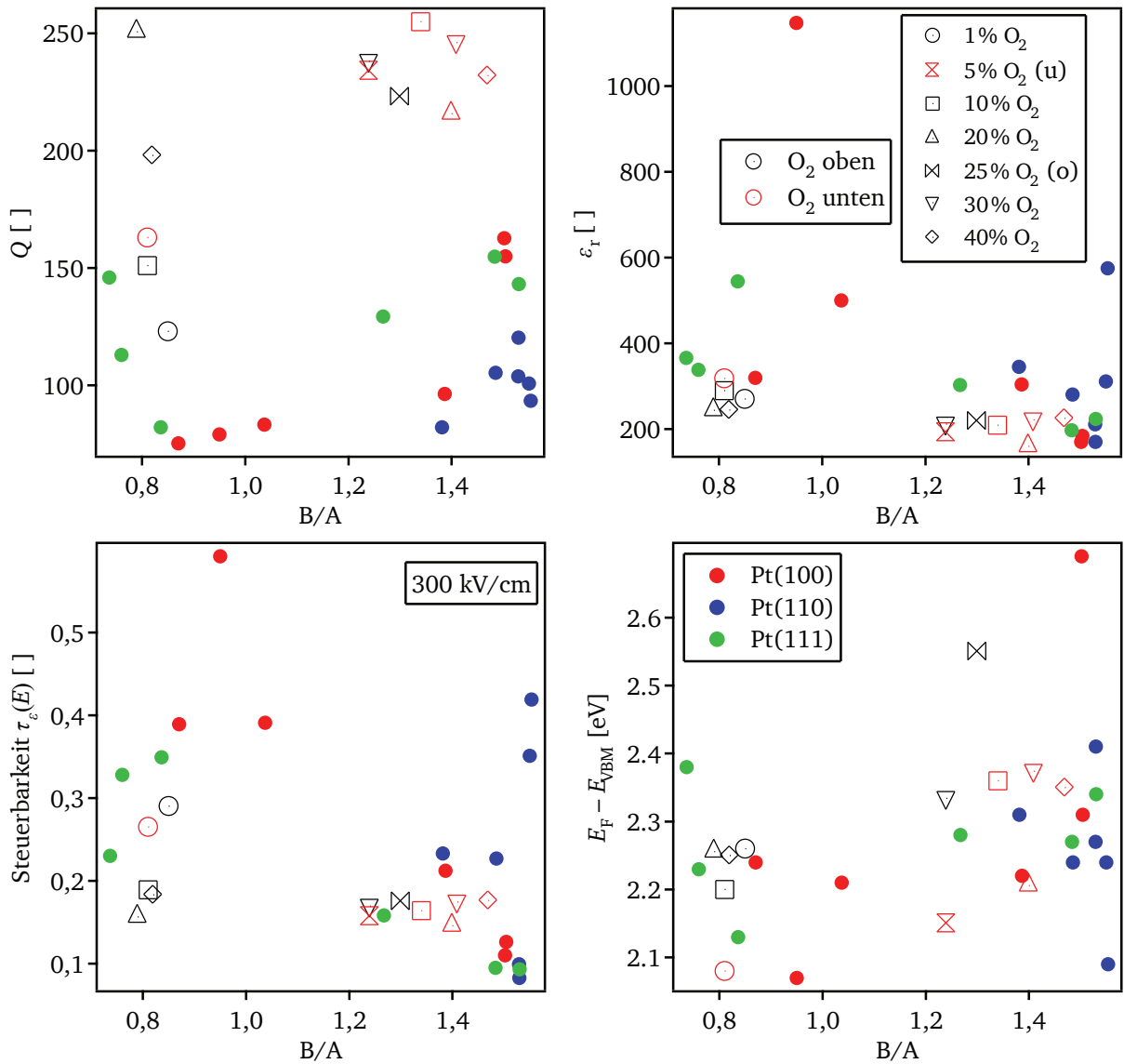


Abbildung 9.20: Aufgetragen sind der Qualitätsfaktor Q , Permittivität ϵ_r , Steuerbarkeit τ_e sowie Fermi-Niveau $E_F - E_{VBM}$ in Abhängigkeit des B/A-Verhältnisses für die STO-Kondensatoren. Die geschlossenen Symbole zeigen Schichten, welche bei verschiedenen Depositionsabständen mit 1% Sauerstoff im Prozessgas auf den verschiedenen Substratorientierungen abgeschieden wurden. Zusätzlich sind die dielektrischen Eigenschaften für STO-Schichten auf Pt(111) angegeben (offene Symbole). Bei diesen Schichten wurde der Sauerstoffanteil und der Ort des Sauerstoffeinlasses variiert.

durch Zugabe von Sauerstoff zum Prozessgas die kristallographische Orientierung der Schichten verändern kann (vgl. Abb. 7.20). Dieses Verhalten wurde auch in der Literatur mehrfach beobachtet [198, 200, 201]. Dadurch kann sich eine veränderte Anpassung zum Substrat und damit eine möglicherweise gestörte Kristallstruktur ergeben, was sich in einer veränderten Permittivität äußern kann.

Die Steuerbarkeit zeigt wie bereits in Abb. 9.10 beobachtet ein ähnliches Verhalten wie die Permittivität, im Hinblick auf die Abhängigkeit von den Prozessparametern. Zusätzlich ist in Abb. 9.20 das Fermi-Niveau über dem B/A-Verhältnis aufgetragen. Auch hier zeigen wie zuvor die titanreichen Schicht ein leicht erhöhtes Fermi-Niveau gegenüber den stöchiometrischen Schichten (vgl. Abb. 8.10). Die Zugabe von Sauerstoff zum Prozessgas scheint diesen Trend nicht zu beeinflussen, die Werte sind vergleichbar mit den Werten der 1 %-Schichten.

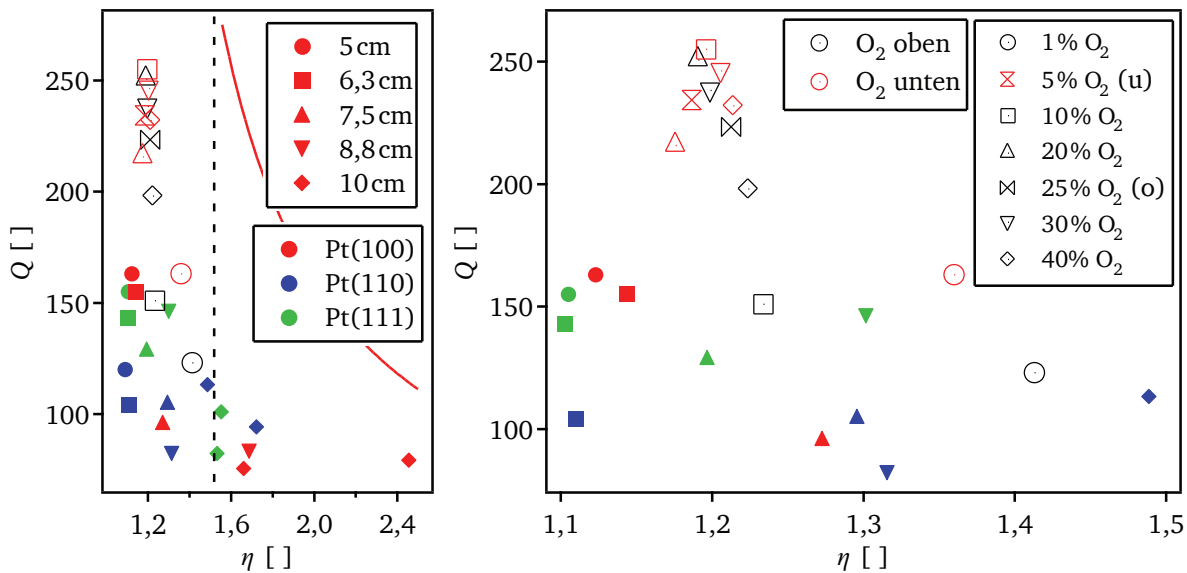


Abbildung 9.21: Gezeigt ist die Darstellung von Qualitätsfaktor Q gegen den Faktor der maximalen Steuerbarkeit der Kapazität $\eta = C_{\max}/C_{\min}$ (bei 300 kV/cm) nach TIGGELMAN [271]. Im Vergleich zu Abb. 9.19 wurden die dielektrischen Daten von STO-Kondensatoren hinzugefügt, welche mit verschiedenen Sauerstoffgehalten im Prozessgas abgeschieden wurden (als Substrat wurde nur Pt(111) verwendet). Die Datenpunkte links der gestrichelten Linie ($\eta = 1,1-1,5$) sind in der Abbildung rechts vergrößert dargestellt. Die Farbe der geöffneten Symbole zeigt an, ob der Sauerstoff oberhalb (schwarz) oder unterhalb (rot) des Targets in die Depositionskammer eingelassen wurde. Zur besseren Vergleichbarkeit ist der TIGGELMAN-Plot ($Q^{-1} = (\eta^{0,7} - 1)/100$) eingefügt (rote Linie).

In Abb. 9.21 ist der Qualitätsfaktor gegen den Faktor der maximalen Steuerbarkeit η aufgetragen. Bei dieser Auftragung muss beachtet werden, dass sich dieser Faktor auf ein elektrisches Feld von 300 kV/cm bezieht, so dass die Werte von η niedriger sind im Vergleich zu den Werten in Abb. 9.19. Hier ist deutlich sichtbar, dass eine erhöhte Zugabe von Sauerstoff zum Prozessgas vor allem einen verbesserten Qualitätsfaktor bei ungefähr gleichbleibender Steuerbarkeit ergibt. Dies deutet darauf hin, dass die Konzentration der Sauerstoffleerstellen durch die Zugabe von Sauerstoff zum Prozessgas verändert werden kann, was in Abb. 8.14 in einer erhöhten Tendenz zur Bildung titanreicher Schichten (d. h. Schichten mit einem erhöhten Sauerstoffatomanteil)

zu erkennen ist. Die Sauerstoffleerstellen stellen als geladener Defekt in SrTiO_3 einen entscheidenden Verlustmechanismus dar [2]. Weitere Untersuchungen mit variiertem Sauerstoffanteil im Prozessgas sind notwendig um die Zusammenhänge zwischen Depositionsparametern und dielektrischen Eigenschaften der Schichten eindeutiger zu klären. Die Kontrolle der Sauerstoffanteils in der $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ -Schicht kann in dieser Arbeit als zentraler Faktor für das Einstellen gewünschter dielektrischer Eigenschaften bestätigt werden.

9.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die elektrischen und dielektrischen Eigenschaften der $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ - und SrTiO_3 -Kondensatoren untersucht und diskutiert. Die $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ -Kondensatoren zeigen dabei geringe Leckstromdichten am unteren Pt/BST-Kontakt, was auf eine niedrige Rauigkeit der Pt-Substrate schließen lässt. Die Leckstromdichten für den unteren Pt/BST-Kontakt liegen für den Großteil der hergestellten Kondensatoren zwischen $1 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ und $1 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ bei 500 kV/cm und liegen damit im Bereich der besten Literaturwerte. Der obere BST/Pt-Kontakt dagegen zeigt im Vergleich höhere Leckstromdichten durch die höhere Rauigkeit der $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ -Schichten. Der Verlauf der jE -Kennlinien hängt dabei deutlich vom Fermi-Niveau der jeweiligen Schicht ab, was besonders deutlich für die BaTiO_3 -Kondensatoren zu erkennen ist. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Leckstromdichten und der Stöchiometrie der $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ -Schicht kann jedoch nicht beobachtet werden.

Zur systematischen Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften wurden $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ -Schichten mit verschiedenen Ba/Sr-Verhältnissen bei nominell gleichen Depositionsbedingungen abgeschieden. Zusätzlich wurden SrTiO_3 -Schichten bei verschiedenen Depositionsabständen und somit unterschiedlichen Raten hergestellt. Alle Schichten wurden dabei simultan auf den drei Platin-Substratorientierungen hergestellt. Die frequenzabhängigen Impedanzmessungen zeigen einen annähernd frequenzunabhängigen Verlauf der Kapazität und der dielektrischen Verluste im Bereich von 100 Hz bis ca. 1 MHz. Bei angelegter Spannung wird die Kapazität sukzessive reduziert. Aus den spannungsabhängigen Impedanzmessungen wurden die Mittelwerte von Qualitätsfaktor Q , Permittivität ϵ_r und Steuerbarkeit τ_ϵ bestimmt. Zusätzlich wurde der Qualitätsfaktor auch bei einer elektrischen Feldstärke von 500 kV/cm ermittelt. Auch die Steuerbarkeiten beziehen sich auf diese Feldstärke. Aus den Messwerten wurde zusätzlich ein Bewertungsfaktor FOM nach VENDIK berechnet [82].

Die Diskussion der dielektrischen Charakterisierung wurde getrennt nach den einzelnen möglichen Einflüssen betrachtet.

① **Ba/Sr-Verhältnis:** Über die Wahl des Barium- bzw. Strontium-Gehalts können die dielektrischen Eigenschaften des Kondensators nach einer gewünschten Einsatztemperatur angepasst werden. Bei Raumtemperatur zeigen $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ - und $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ die höchsten Bewertungsfaktoren. Die dielektrischen Verluste dieser beiden Materialien sind dabei im Vergleich zu den Literaturdaten niedrig. Die Strontium-reichen Schichten dagegen zeigen eher geringe Qualitäts-

faktoren im Vergleich zu Literaturwerten, was auf ein erhöhtes Optimierungspotential für diese Materialien deutet.

② **Schichtdicke:** Der Einfluss der Schichtdicken auf die dielektrischen Eigenschaften kann vor allem für die (Ba,Sr)TiO₃-Schichten nicht vollständig ausgeschlossen werden. Die Ba_{0,1}Sr_{0,9}TiO₃-Kondensatoren weisen in dieser Arbeit deutlich geringere Schichtdicken im Vergleich zu den anderen hier gezeigten (Ba,Sr)TiO₃-Materialien auf. Der Effekt muss daher in die allgemeine Bewertung der dielektrischen Charakterisierung einbezogen werden. Für die SrTiO₃-Abstandsreihe kann der Effekt jedoch als gering eingestuft werden, da die Dicken aller Schichten konstant im Bereich zwischen 300 nm und 400 nm liegen.

③ **B/A-Verhältnis:** Ein deutlicher Einfluss des B/A-Verhältnisses, d. h. des Titangehalts, ist für den Qualitätsfaktor Q zu erkennen. Stöchiometrische Schichten zeigen eher niedrige Werte, für titanreiche Schichten werden dagegen hohe Qualitätsfaktoren gemessen. Ein eindeutiger Einfluss auf die Permittivität kann dagegen nicht abschließend bestätigt werden, stöchiometrische Schichten zeigen aber eher hohe Permittivitäten und hohe Steuerbarkeiten. Das überschüssige Titan bzw. die Fehlstellen von Ba, Sr und Sauerstoff scheinen die Polarisierbarkeit der Schicht zu senken, was eher zu geringen Werten von ϵ_r führt. Durch die hohe Defektdichte, d. h. den Titanüberschuss und Sauerstoff- sowie Ba/Sr-Leerstellen, wird die Kristallsymmetrie gestört und die mögliche Phononen-Anregung reduziert, was sich in niedrigen dielektrischen Verlusten bei einer gleichzeitig reduzierten Permittivität äußert. Der Zusammenhang zwischen dielektrischen Verlusten und Steuerbarkeit der Schicht konnte dabei sowohl für die hergestellten Kondensatoren als auch für Literaturdaten bestätigt werden.

④ **Pt-Substratorientierung:** Ein Einfluss der Pt-Substratorientierung auf die dielektrischen Eigenschaften konnte eindeutig festgestellt werden. Allerdings kann noch nicht bestätigt werden welche Substratorientierung besonders gute dielektrische Eigenschaften ermöglicht. In Zusammenhang mit den strukturellen Untersuchungen deutet vieles darauf hin, dass sich die kristalline Qualität der Schichten bei den gewählten Depositionsbedingungen je nach Substratorientierung deutlich unterscheidet und so zu den deutlichen Unterschieden in der Permittivität führt. Epitaktische (Ba,Sr)TiO₃-Schichten wären notwendig um eindeutigere Aussagen zu ermöglichen. Die hergestellten epitaktischen Pt-Substrate können sich für die Herstellung epitaktischer BST-Schichten eignen, dafür müssen zusätzlich noch die BST-Depositionsbedingungen für ein epitaktisches Wachstum optimiert werden. Die Ergebnisse deuten weiter darauf hin, dass die Kontrolle des Sauerstoff-Gehalts während der Schichtabscheidung essentiell für gute dielektrische Eigenschaften ist. Unter Umständen ist für jede (Ba,Sr)TiO₃-Stöchiometrie (und jedes Target) sowie jede Substratorientierung eine separate Optimierung der Depositionsparameter erforderlich. Als wichtigste Depositionsparameter wurden in dieser Arbeit dabei die Depositionsrate und der Sauerstoffanteil im Prozessgas identifiziert. In dieser Arbeit zeigen die meisten Schichten auf Pt(110) die höchsten Permittivitäten. Davon abweichend zeigen SrTiO₃ und BaTiO₃ dagegen auf Pt(100) die höchsten Permittivitäten.

⑤ **Ausheizschritt:** Über den Ausheizschritt in Sauerstoff können vor allem die dielektrischen Verluste nachträglich deutlich reduziert werden. Permittivität und Steuerbarkeit verändern sich

durch den Temperaturschritt nur geringfügig. Die Verbesserung des Qualitätsfaktor wird dabei vor allem der Reduzierung der Defektdichte und der Reduzierung von Spannungen in der Schicht zugeschrieben. Auch die geringere Hysterese nach dem Ausheizschritt wirkt sich positiv auf die dielektrischen Verluste aus.

⑥ **Depositionsabstand:** Am Beispiel von SrTiO_3 konnte gezeigt werden, dass sich die dielektrischen Eigenschaften eindeutig durch die Wahl des Depositionsabstands, d. h. der Depositionsrate, verändern lassen. Besonders deutlich ist dies für die Schichten auf Pt(110) zu erkennen. Alle Schichten sind titanreich. Wird d_{st} erhöht, so erhöht sich auch ϵ_r . Bei gleicher Stöchiometrie sind die Unterschiede in den dielektrischen Eigenschaften wahrscheinlich auf eine veränderte Mikrostruktur zurückzuführen. Zudem ist es möglich, dass bei einer niedrigeren Depositionsrate auch weniger Sauerstoffleerstellen gebildet werden, was sich erwartungsgemäß wieder deutlich auf die dielektrischen Eigenschaften auswirkt.

⑦ **Sauerstoffanteil im Prozessgas:** Die Untersuchungen an SrTiO_3 -Kondensatoren, welche mit unterschiedlichem Sauerstoffanteil im Prozessgas abgeschieden wurden, zeigen, dass vor allem der Qualitätsfaktor deutlich beeinflusst werden kann. Wird der Sauerstoffanteil auf 10–30 % erhöht, steigt Q von ca. 150 auf 200–250. Die Permittivitäten der Schichten verringern sich dabei leicht, die Ursache dafür ist noch ungeklärt. Der deutliche Einfluss auf die dielektrischen Verluste deutet auf einen Zusammenhang mit der Sauerstoffleerstellenkonzentration, welche als geladene Defekte einen entscheidenden Verlustmechanismus in SrTiO_3 darstellen.

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ -Kondensatoren mit guten dielektrischen Eigenschaften (Bewertungsfaktoren FOM von $40-60 \cdot 10^3$) hergestellt werden konnten. Wichtige Einflussfaktoren konnten identifiziert werden, welche für den Einsatz der Kondensatoren von Bedeutung sein können. In der Tabelle 9.1 sind die beiden besten $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ - und $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Kondensatoren im Vergleich zu Literaturwerten für vergleichbare Pt/BST/Pt-Kondensatoren dargestellt. Es zeigt sich, dass sich die Schichten dieser Arbeit besonders durch hohe Qualitätsfaktoren auszeichnen. Qualitätsfaktor Q , Permittivität ϵ_r und die Steuerbarkeit τ_e können sehr wahrscheinlich durch eine weitere Anpassung der Depositionsparameter, z. B. des Sauerstoff-Gehalts während der Abscheidung weiter optimiert werden. Epitaktische $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ -Schichten können weiter dabei helfen den Einfluss der Schichtorientierung auf die dielektrischen Eigenschaften zu quantifizieren.

Zudem wurde in dieser Arbeit die Abhängigkeit des Qualitätsfaktors vom elektrischen Feld untersucht. Der Großteil der hergestellten Kondensatoren zeigt reduzierte Verluste bei angelegtem Feld. Diese Informationen sind von Bedeutung für die Anwendung, da der Kondensator nur bei angelegtem Feld betrieben wird [1]. Daher scheinen stöchiometrische Schichten aufgrund der erhöhten Steuerbarkeit und der reduzierten Verluste bei angelegtem Feld zunächst besser für den Einsatz in einem realen Bauteil geeignet zu sein.

Tabelle 9.1: Übersicht über die Literaturwerte für Pt/BST/Pt-Kondensatoren mit den Materialien $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ und $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$

Material	Q	ϵ_r	τ_ϵ [%]	Gemessen bei $f=$	Methode	Referenz
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ ¹	344	209	29,1	0,1 MHz	Sputtering	Diese Arbeit
$\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ ²	236	399	61,0	0,1 MHz	Sputtering	Diese Arbeit
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$	125	598	54,0	1 MHz	Sputtering	[260]
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$	47	2700	51,9	1 MHz	Sol-Gel	[297]
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$	42	134	73,3	1 MHz	Sputtering	[13]
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$	109	1058	44,8	1 MHz	PLD	[298]
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$	170	850	33,7	1 MHz	Sputtering	[299]
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$	100	583	62,0	0,1 MHz	Sputtering	[300]
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$	213	153	47,6	0,01 MHz	Sputtering	[104]
$\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$	100	720	28,0	0,1 MHz	MOSD ³	[264]
$\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$	67	682	49,4	0,1 MHz	Sputtering	[301]

¹ Substrat: Pt(111)

² Substrat: Pt(110)

³ Metal Organic Solution Deposition

10 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die strukturellen, chemischen und dielektrischen Eigenschaften von (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten untersucht und bewertet. Als notwendiger erster Schritt wurde dabei die untere Platin-Elektrode betrachtet, da mehrere Untersuchungen gezeigt haben, dass die Eigenschaften der (Ba,Sr)TiO₃-Schicht stark vom Substratmaterial beeinflusst werden können [2, 14, 121]. Die Charakterisierung der bisher verwendeten platinieren Si-Wafer ergab eine erhöhte Bildung von Erhebungen (*hillocks*) nach einem Ausheizschritt bei BST-Abscheidebedingungen. Für systematische Untersuchungen an BST-Schichten wurde dieser Substrattyp daher als nicht geeignet eingestuft. Magnesiumoxid- und Aluminiumoxid-Einkristalle wurden als alternative Substratmaterialien untersucht und mit Platin beschichtet. Es konnte gezeigt werden, dass epitaktisches Wachstum von Pt(110) auf MgO(110) und Pt(111) auf Al₂O₃(0001) per DC-Kathodenzerstäubung realisiert werden kann. Für das epitaktische Wachstum von Pt(100) auf MgO(100) muss neben einem erhöhtem Prozessdruck auch Sauerstoff (≈10 %) zum Prozessgas hinzugegeben werden. Das epitaktische Wachstum wurde mit röntgenographischen ϕ -Scans bestätigt. Dadurch konnten für systematische Untersuchungen der (Ba,Sr)TiO₃-Schichten alle drei wichtigen *low-index* Platin-Orientierungen Pt(100), Pt(110) und Pt(111) als Substrat verwendet werden. Die Kenntnis der Herstellungsbedingungen kann auch für systematische Untersuchungen anderer Materialsysteme hilfreich sein.

Der erste Teil der strukturellen Charakterisierung befasste sich mit der Untersuchung der Schichtdicke der (Ba,Sr)TiO₃-Schichten. Dafür wurden die Ellipsometrie sowie die Profilometrie verwendet. TEM-Querschnitte zeigten eine gute Übereinstimmung der Schichtdicken im Vergleich zu Ellipsometrie- und Profilometrie-Ergebnissen. Die genaue Kenntnis der Schichtdicken erlaubte für den weiteren Verlauf eine möglichst genaue Berechnung der Permittivität. Die Genauigkeit der Schichtdickenmessungen wurde auf 10 % der Schichtdicke geschätzt.

Die Untersuchung der strukturellen Schichteigenschaften wurde danach in vier Teile gegliedert, nämlich die Abhängigkeit von Substrattemperatur T_{sub} , Platin-Substratorientierung, Substrat-Target-Abstand d_{st} und Prozessgaszusammensetzung. Die Substrattemperatur bestimmt dabei den Grad der Kristallisation der (Ba,Sr)TiO₃-Schicht. Für Temperaturen kleiner 370 °C werden amorphe Schichten beobachtet, bei höheren Temperaturen zeigen die Diffraktogramme erste breite Reflexe. Bei Temperaturen ab 570 °C können die Schichten vollständig kristallisieren, was für die dielektrischen Eigenschaften gewünscht ist. Daher wurde die Substrattemperatur auf 650 °C für alle Schichten dieser Arbeit festgelegt und nicht weiter variiert. Um den Einfluss der Substratorientierung zu untersuchen, wurden Schichten mit sieben verschiedenen Ba/Sr-Verhältnissen jeweils simultan auf die drei Pt-Substratorientierungen abgeschiedenen. Dabei zeigen die Schichten auf Pt(100) eine (100)-Vorzugsorientierung, während auf Pt(110) und Pt(111) Substraten eine (110)-Textur beobachtet wird. Die Unterschiede in den Diffraktogrammen zwischen den verschiedenen

Ba/Sr-Verhältnissen sind dabei gering. Für die Variation des Depositionsabstandes konnten keine signifikanten Unterschiede in den Diffraktogrammen erkannt werden, wobei eine Änderung der Mikrostruktur immer noch möglich scheint und auch schon beobachtet wurde [14]. Wird mehr Sauerstoff zum Prozessgas hinzugegeben, sinkt für Gehalte von 10 % bis 20 % die Halbwertsbreite der Schichtreflexe, was auf einen höheren Grad der Kristallinität deutet. Bei einer weiteren Erhöhung des Sauerstoffanteils werden die Reflexe wieder breiter, was eventuell auf einen *Resputtering*-Effekt deutet. Einzelne Ergebnisse deuten an, dass durch die erhöhte Zugabe von Sauerstoff in das Prozessgas auch die Schichtorientierung verändert werden kann. Diese Beobachtung wurde auch in der Literatur beschrieben [198–201] und könnte eine weitere Möglichkeit zur Optimierung der Schichtqualität und damit der dielektrischen Eigenschaften darstellen. Dazu sind allerdings weitere Untersuchung notwendig, wofür sich die hergestellten epitaktischen Platin-Substrate gut eignen würden. Die TEM-Untersuchungen einzelner repräsentativer Schichten zeigten durchweg ein kolumnares Wachstum, wobei die laterale Ausdehnung der Kristallite im Bereich von 50 nm bis 200 nm liegt. Die Kristallitgröße scheint dabei durch das Platin-Substrat bestimmt zu werden, was die Bedeutung der Substratqualität unterstreicht. An einer HREM-Aufnahme der Schichtoberfläche wurde die mittlere Kristallitgröße auf 103 nm bestimmt. Aus allen untersuchten Schichten wurden im weiteren Verlauf dieser Arbeit Varaktoren hergestellt, so dass die strukturellen Untersuchungen als grundlegende Basis für die weitere Vorgehensweise in dieser Arbeit zu verstehen sind.

Die chemische Zusammensetzung der (Ba,Sr)TiO₃ Schichten wurde zum Großteil *in situ* mit der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie bestimmt. Dabei konnte beobachtet werden, dass die Oberflächenstöchiometrie der hergestellten Schichten entweder titanreich (B/A = 1,2–1,6) oder „stöchiometrisch“ (B/A = 0,7–1,0) ist. Im Übergangsbereich von B/A = 1,0–1,2 konnten nur wenige Schichten hergestellt werden. Die stichprobenartige Untersuchung der Volumenzusammensetzung mit Hilfe von TEM-EDX-Messungen mit hoher lokaler Auflösung ergab, dass die Unterschiede des Titan-Gehalts im Volumen nicht so ausgeprägt sind wie an der Probenoberfläche. Dennoch können deutliche Konzentrationsunterschiede von titanreichen zu stöchiometrischen Schichten gemessen werden, so dass diese Einteilung sinnvoll erscheint. Der Grund für die hohen Abweichungen der Schichtzusammensetzung an der Probenoberfläche konnte dabei nicht abschließend geklärt werden. Als Ursache für die Entstehung von titanreichen Schichten wird die Re-Evaporation vermutet. Die abgeschiedenen metallischen Spezies müssen auf der Schichtoberfläche mit Sauerstoff reagieren, um an die wachsende Schicht gebunden zu werden. Durch die stark unterschiedlichen Dampfdrücke von Barium und Strontium im Vergleich zu Titan ist ein Verdampfen von Barium und Strontium wahrscheinlicher und die Schicht reichert sich so vermutlich an Titan an.

Die Kontrolle der Schichtstöchiometrie stellt für die Depositionsmethode der Magnetron-Kathodenzerstäubung die größte Herausforderung dar. Entsprechend wurden systematische Untersuchungen der Depositionsparameter durchgeführt um die möglichen Einflussgrößen zu identifizieren. Als entscheidender Parameter wurde dabei die Depositionsrate identifiziert. Nur unterhalb eines bestimmten Schwellenwertes (in dieser Arbeit betrug dieser bei den gewählten Depositionsparametern ca. 2 nm/min) ist die Herstellung von stöchiometrischen Schichten möglich.

Diese Beobachtung passt zur Theorie der Re-Evaporation, da bei hohen Depositionsraten eine hohe Anzahl metallischer Spezies auf die Schichtoberfläche trifft, die dort nicht ausreichend schnell oxidiert werden können. Als Folge dampfen Barium und Strontium ab und es bilden sich titanreiche Schichten. Die Kenntnis des jeweiligen Schwellenwertes der Depositionsrate für die gewählten Depositionsparameter ist dabei von hoher Bedeutung für die reproduzierbare Herstellung von (Ba,Sr)TiO₃-Schichten, da angenommen werden kann, dass die Depositionsrate die dominierende Einflussgröße darstellt.

In weiteren Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass sich der Gehalt von Barium bzw. Strontium im Target ebenfalls auf die Tendenz zur Bildung von titanreichen Schichten auswirkt, was durch die leicht unterschiedlichen Dampfdrücke erklärt wurde. Dieser Einfluss scheint sich aber nur sehr gering im Vergleich zu den übrigen Depositionsparametern auszuwirken. Entsprechend konnten auch nur leichte Tendenzen beobachtet werden. Darüber hinaus deuten die Daten zumindest an, dass auch die energetische Lage des Fermi-Niveaus, welche z. B. durch eine gewollte oder auch ungewollte Dotierung im Target verändert wird, einen Einfluss auf die Schichtzusammensetzung haben kann. Stöchiometrische Schichten zeigen tendenziell niedrigere Fermi-Niveau-Positionen im Vergleich zu den titanreichen Schichten. Besonders deutlich konnte dieser Einfluss an zwei verschiedenen Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃-Targets beobachtet werden. SIMS-Messungen an Schichten, hergestellt von unterschiedlichen Targets, belegten dabei deutlich unterschiedliche Verunreinigungen der Targets.

Erstmals konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass die Schichtzusammensetzung von der Platin-Substratorientierung abhängt. Diese Abhängigkeit wurde dabei für den gesamten Bereich des Mischkristalls Ba_xSr_{1-x}TiO₃ beobachtet. Zunächst konnte dabei aber keine klare Zuordnung von titanreichen bzw. stöchiometrischen Schichten zu bestimmten Oberflächen gemacht werden. Der Erklärungsansatz für die Beobachtung der Orientierungsabhängigkeit greift dabei den Mechanismus der Re-Evaporation wieder auf. Wenn angenommen wird, dass das Schichtwachstum der Substratorientierung folgt, bedeutet dies, dass unterschiedliche Lagen je nach Orientierung eine unterschiedliche Menge an Sauerstoff zur vollständigen Oxidation einer Lage benötigen. Allerdings wurden in dieser Arbeit keine epitaktischen (Ba,Sr)TiO₃-Schichten hergestellt, so dass hierzu weitere Untersuchungen notwendig sind.

Als wichtiger Depositionsparameter wurde in den systematischen Untersuchungen der Sauerstoffpartialdruck erkannt. Über die Menge und den Ort des Einlasses konnte sehr deutlich das B/A-Verhältnis verändert werden. Bereits die strukturellen Untersuchungen deuteten an, dass durch die erhöhte Zugabe von Sauerstoff zum Prozessgas sowohl die kristalline Qualität der Schichten verbessert als auch die Schichtorientierung verändert werden kann. Der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks kann aber nur wirken, wenn die Depositionsrate ausreichend niedrig ist. Es kann zumindest vermutet werden, dass bei einer ausreichend niedrigen Depositionsrate der Sauerstoffpartialdruck ein entscheidender Faktor bei der Kontrolle der Schichtstöchiometrie ist.

Die XPS-Untersuchungen und die strukturellen Untersuchungen zeigen, dass es sich bei den in dieser Arbeit hergestellten Schichten um einphasiges Material handelt. Eine Nahordnung (oktaedrische Titan-Koordinierung mit Sauerstoff) scheint auch in titanreichen Schichten erhalten zu

bleiben. Amorphe TiO_x -Bereiche können nicht festgestellt werden. Es wird vermutet, dass das Auftreten einer zweiten TiO_x -Phase abhängig von der Energie der jeweiligen Depositionsmethode ist. Im Falle der Magnetron-Kathodenzerstäubung steht ausreichend Energie zur Verfügung, dass der Titan-Überschuss durch die sukzessive Bildung von Defektpaaren variiert werden kann. Dies ist sichtbar in der Sauerstoff-Konzentration der Schichten, welche per XPS bestimmt wurde. Die titanreiche Phase wird in dieser Arbeit daher als eine ungeordnete Perowskit-Phase mit hohen Defektkonzentrationen beschrieben. Stöchiometrische und titanreiche Schichten können mit der Photoelektronenspektroskopie klar unterschieden werden. Ergänzende Untersuchungen dieser Unterschiede befinden sich im Anhang dieser Arbeit.

Die strukturellen und chemischen Untersuchungen wurden im letzten Kapitel vervollständigt durch die Charakterisierung der hergestellten Varaktoren. Dabei wurden die elektrischen und dielektrischen Eigenschaften der Bauteile untersucht. Für die elektrischen Eigenschaften konnte gezeigt werden, dass die Leckstromdichten für den unteren Pt/BST-Kontakt mit $1 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ bis $1 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ bei 500 kV/cm im Bereich der besten Literaturwerte liegen, was auf eine hohe Qualität mit niedriger Rauigkeit der Platin-Substrate deutet. Zudem kann eine deutliche Abhängigkeit im Verlauf der jE -Kennlinien vom Fermi-Niveau der jeweiligen BST-Schicht beobachtet werden. Ein Zusammenhang zwischen Leckstromdichte und Stöchiometrie der BST-Schicht konnte nicht erkannt werden.

Bei der Betrachtung der dielektrischen Eigenschaften wurden mehrere Einflussfaktoren identifiziert. Das Ba/Sr-Verhältnis wirkt sich dabei deutlich auf die dielektrischen Eigenschaften aus. Bei Raumtemperatur zeigen die $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ - und $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Schichten die höchsten Bewertungsfaktoren mit niedrigen dielektrischen Verlusten. Die strontiumreichen Schichten weisen eher niedrige Qualitätsfaktoren im Vergleich zu Literaturdaten auf, d. h. für diese Materialien besteht noch Optimierungspotential. Beachtet werden musste beim Vergleich der dielektrischen Eigenschaften, dass die Schichtdicke ebenfalls einen Einfluss auf diese hat. Der Großteil der hergestellten Schichten weist zwar ähnliche Schichtdicken auf, für manche Target-Materialien wurden aber deutlich abweichende Depositionsraten gemessen. Das bedeutet, dass dieser Einflussfaktor bei der Bewertung der dielektrischen Eigenschaften berücksichtigt werden muss.

Für das B/A-Verhältnis konnte ein deutlicher Einfluss des Titan-Gehalts auf die dielektrischen Verluste erkannt werden. Stöchiometrische Schichten weisen tendenziell niedrigere Qualitätsfaktoren auf, titanreiche Schichten zeigen hohe Qualitätsfaktoren. Eine eindeutige Auswirkung der Titan-Stöchiometrie auf die Permittivität konnte aber nicht abschließend bestätigt werden. Eine Vermutung ist, dass das überschüssige Titan die Polarisierbarkeit der Schicht senkt, was zu leicht geringeren Werten von ϵ_r führt. Durch die ungeordneten (Ba,Sr)- und Sauerstoffleerstellen wird die Kristall-Symmetrie gestört und die Phononen-Anregung reduziert. Dies führt zu niedrigeren dielektrischen Verlusten bei einer gleichzeitigen reduzierten Permittivität. Die in dieser Arbeit hergestellten Schichten folgen mit ihren dielektrischen Eigenschaften dem Trend, dass Schichten mit niedrigen dielektrischen Verlusten auch niedrige Steuerbarkeiten zeigen. Entsprechend zeigen Schichten mit hohen dielektrischen Verlusten auch hohe Steuerbarkeiten.

Qualitativ konnte der Einfluss der Pt-Substratorientierung auf die dielektrischen Eigenschaften nachgewiesen werden. Simultan abgeschiedene (Ba,Sr)TiO₃-Schichten zeigen je nach Substratorientierung teilweise deutlich unterschiedliche dielektrische Eigenschaften. Es konnte dabei aber noch nicht gezeigt werden, ob sich eine bestimmte Substratorientierung besonders für gute dielektrische Eigenschaften eignet oder ob es sich bei dem Effekt um die Anisotropie der Materialeigenschaften handelt. Es ist vielmehr davon auszugehen, dass für jede Substratorientierung und Schichtorientierung separate Depositionsparameter verwendet werden müssen. Systematische Untersuchungen an epitaktischen BST-Schichten sind notwendig um den Effekt weiter zu untersuchen. In dieser Arbeit zeigen die meisten Schichten auf der Pt(110)-Orientierung die höchsten Permittivitäten (mit Ausnahme von SrTiO₃ und BaTiO₃). Bereits bei der strukturellen Charakterisierung konnte das erhöhte Auftreten einer (110)-Texturierung in den BST-Schichten beobachtet werden. Dies könnte darauf deuten, dass es sich bei der (110)-Oberfläche um eine energetisch bevorzugte Oberfläche handelt.

In einem nachträglichen Ausheizschritt in Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen können vor allem die dielektrischen Verluste noch deutlich reduziert werden. Es wird angenommen, dass dieser Effekt der Reduzierung der Defektdichte in der BST-Schicht und eventuell der Reduzierung von Spannungen in der Schicht zugeschrieben werden kann. Über den Depositionsabstand, d. h. die Depositionsrate, können die dielektrischen Eigenschaften ebenfalls beeinflusst werden. Tendenziell zeigen niedrige Depositionsraten eher höhere Bewertungsfaktoren bei gleichbleibender Stöchiometrie. Die Unterschiede können vermutlich auf eine veränderte Mikrostruktur und Defektdichte zurückgeführt werden.

Auch der Einfluss des Sauerstoffanteils im Prozessgas auf die dielektrischen Eigenschaften konnte deutlich nachgewiesen werden. Für Sauerstoffkonzentrationen von 10–30% konnten die dielektrischen Verluste deutlich reduziert werden, bei einer leichten Verringerung der Permittivität. Es ist wahrscheinlich, dass durch den erhöhten Sauerstoffanteil im Prozessgas die Sauerstoffleerstellenkonzentration in der BST-Schicht verändert werden kann, welche als geladene Defekte einen entscheidenden Verlustmechanismus in (Ba,Sr)TiO₃ darstellen. Es konnten in dieser Arbeit (Ba,Sr)TiO₃-Varaktoren mit guten dielektrischen Eigenschaften (Bewertungsfaktoren *FOM* von 4–6·10⁴) hergestellt werden. Dabei zeichnen sich vor allem die Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃- und Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃-Schichten durch besonders hohe Qualitätsfaktoren aus. Eine weitere Optimierung von Permittivität ϵ_r und der Steuerbarkeit τ_ϵ scheint dabei auch für andere Ba/Sr-Verhältnisse möglich.

Zusammenfassend können auf Basis der gezeigten Untersuchungen folgende Schlussfolgerungen getroffen werden:

Die **Schichtorientierung** kann durch das verwendete Substrat beeinflusst werden. Dabei folgte die Schichtorientierung nicht in allen Fällen der Substratorientierung bei den gewählten Depositionsbedingungen. Eine Variation der Depositionsrate scheint sich nicht auf die Schichtorientierung auszuwirken. Eine geringe Änderung der Schichtorientierung konnte durch die erhöhte Zugabe von Sauerstoff zum Prozessgas erreicht werden. Entsprechend lässt sich vermuten, dass für ein epitaktisches Wachstum in einer gewünschten Schichtorientierung der Sauerstoffgehalt im

Prozessgas gezielt angepasst werden muss, wobei dies wiederum Einfluss auf die dielektrischen Eigenschaften der Schicht nimmt.

Die **Stöchiometrie** der BST-Schichten kann entscheidend über die Depositionsrate gesteuert werden. Die deutliche Abhängigkeit wird auf den Mechanismus der Re-Evaporation zurückgeführt, da bei hohen Depositionsraten die Oxidation der metallischen Spezies auf der Schichtoberfläche nicht mehr vollständig gewährleistet ist. In Folge davon dampfen bevorzugt Barium und Strontium von der Schichtoberfläche ab aufgrund der erhöhten Dampfdrücke beider Elemente im Vergleich zu Titan. Erst bei niedrigeren Abscheideraten kann ausreichend Sauerstoff an die Schichtoberfläche gelangen, so dass eine Oxidation aller drei metallischen Spezies erfolgen kann. Die Re-Evaporation von Barium und Strontium tritt erst bei Temperaturen über 450 °C auf. Ist die Depositionsrate niedrig genug, kann die Stöchiometrie auch über die Wahl der Substratorientierung beeinflusst werden. Dabei wird angenommen, dass je nach Schichtorientierung jede Wachstumslage eine unterschiedliche Menge an Sauerstoff benötigt, so dass es aufgrund der Re-Evaporation zu Abweichungen in der Stöchiometrie kommt. Darüber hinaus kann die Schichtzusammensetzung deutlich über den Anteil an Sauerstoff im Prozessgas beeinflusst werden.

Die **dielektrischen Eigenschaften** werden durch die Schichtstöchiometrie dominiert. Entsprechend den vorherigen Schlussfolgerungen können somit bei der Abscheidemethode Magnetron-Kathodenzerstäubung die Depositionsrate, Substratorientierung sowie der Sauerstoffgehalt im Prozessgas genutzt werden, um die dielektrischen Eigenschaften zu beeinflussen. Das Zusammenspiel aller drei wichtigen Einflussfaktoren bestimmt dabei die Güte der hergestellten Varaktoren. Erstmals konnte dabei in dieser Arbeit der Einfluss der Substratorientierung auf die dielektrischen Eigenschaften nachgewiesen werden.

Für eine weitere Optimierung von dünnen $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ -Schichten für den Einsatz in Varaktoren liefert diese Arbeit wichtige Anhaltspunkte. Sie identifizierte die wichtigsten Einflussgrößen und zeigt die Zusammenhänge zwischen strukturellen, chemischen und dielektrischen Eigenschaften.

A Anhang

A.1 Elektronische Struktur von nichtstöchiometrischen BST-Schichten

Dieser Abschnitt zeigt die zusätzlichen Ergebnisse und die Diskussionen der Untersuchungen von (Ba,Sr)TiO₃-Oberflächen mit Hilfe der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie. Dabei steht vor allem der Unterschied zwischen titanreichen und stöchiometrischen (Ba,Sr)TiO₃-Schichten im Fokus der Untersuchungen.

Das experimentelle Vorgehen ist in Abschnitt 5.2 beschrieben. Direkt nach der Schichtabscheidung wurden neben einem Übersichtsspektrum die Detailspektren der Rumpfniveaumissionen von (Ba,Sr)TiO₃ (Ba 3d_{5/2}, O 1s, Ti 2p, Sr 3d und Ba 4d) sowie des Valenzbandbereichs (Bindungsenergie -2 eV bis +12 eV) aufgenommen. Anschließend wurde bei den Spektren der Untergrund korrigiert (siehe auch Abschnitt 5.2). Die Auswertung der integralen Intensitäten, d.h. die chemische Analyse der Zusammensetzung der Schichten, wurde in Kapitel 8 diskutiert. Dort wurde auch die absolute Lage des Fermi-Niveaus E_F für die verschiedenen Target-Zusammensetzungen näher betrachtet.

In diesem Abschnitt werden die Rumpfniveaumission hinsichtlich ihrer Bindungsenergie und Form der Emissionslinien analysiert. Dabei wird vor allem auf die Unterschiede der Linienform von stöchiometrischen und titanreichen Schichten eingegangen.

A.1.1 Bindungsenergien BST

Alle in dieser Arbeit hergestellten Schichten wurden direkt nach der Schichtabscheidung mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie untersucht. Es konnte bereits gezeigt werden, dass durch den schnellen Transfer der Proben von der Depositionskammer in die Analyseeinheit des integrierten Ultrahochvakuumsystems Verunreinigungen der Oberfläche vermieden wurden. Aus den gemessenen Rumpfniveaumissionen wurden für jede Probe die Bindungsenergien bestimmt. In Abhängigkeit der nominellen Target-Zusammensetzung wurde der Mittelwert der Bindungsenergien E_{Bin} (bezogen auf das Valenzbandmaximum $E_F - E_{\text{VBM}}$) berechnet. Diese Mittelwerte sind in Abb. A.1 gezeigt. Zusätzlich ist die Standardabweichung als Fehlerbalken eingezeichnet. Die Standardabweichung beträgt dabei ungefähr $\pm 0,1$ eV und liegt damit im Bereich der Energieauflösung des Spektrometers, welche ca. 0,3 eV beträgt. Die Größe der Abweichung ist auf den Fehler bei der Bestimmung der Bindungsenergie zurückzuführen. Aufgrund der hohen Probenanzahl sind dennoch Aussagen über die Abhängigkeit der Bindungsenergie vom Ba/Sr-Verhältnis möglich und es ergeben sich eindeutige Trends.

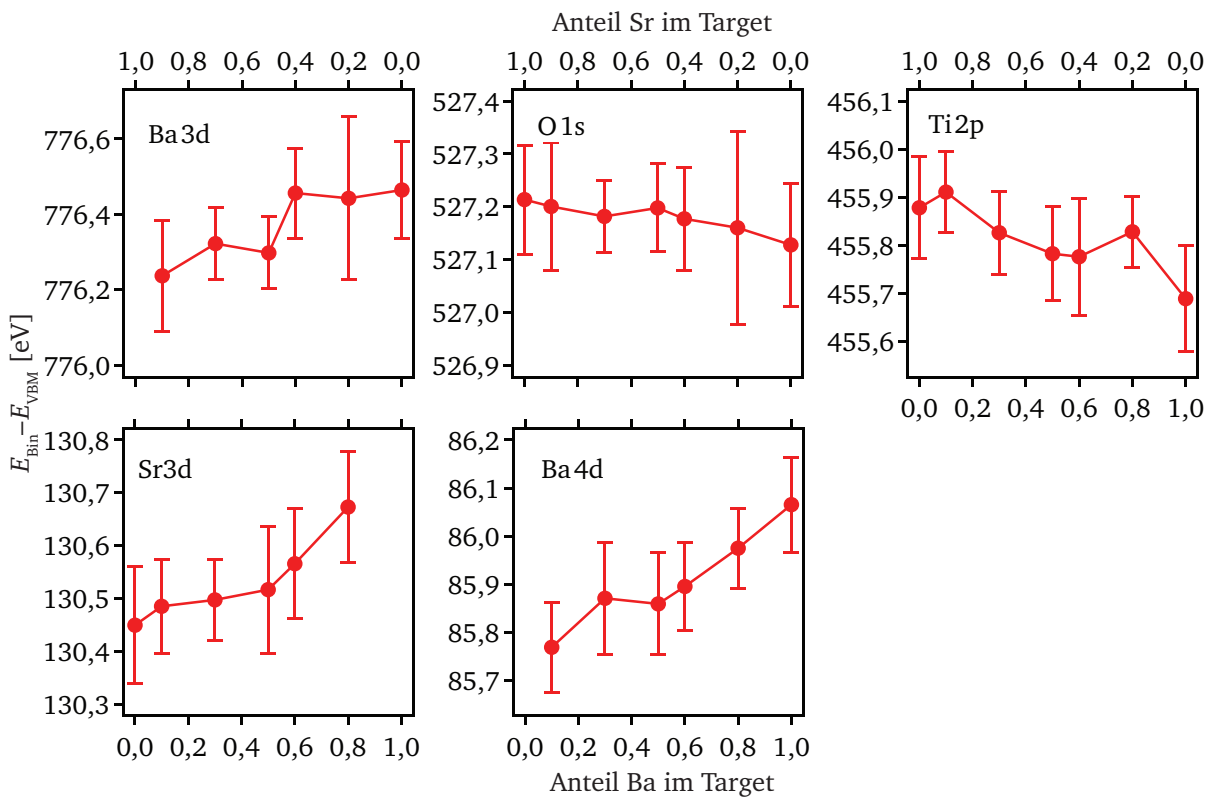


Abbildung A.1: Übersicht über die XPS-Bindungsenergien der Rumpfniveaumissionen im System SrTiO_3 – BaTiO_3 bezogen auf das Valenzbandmaximum E_{VBM} . Für die Berechnung wurde der Mittelwert aus 56 (SrTiO_3), 23 ($\text{Ba}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{TiO}_3$), 19 ($\text{Ba}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$), 29 ($\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$), 188 ($\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$), 19 ($\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$) und 10 Schichten (BaTiO_3) berechnet. Die Standardabweichung ist als Fehlerbalken eingezeichnet.

Die Bindungsenergien der Barium-Rumpfniveaumissionen (Ba 3d und Ba 4d) steigen dabei von $\text{Ba}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{TiO}_3$ zu BaTiO_3 um ca. 0,3 eV an. Im Fall der Sr 3d-Emission beträgt die durchschnittliche Bindungsenergie für SrTiO_3 ca. 130,45 eV – für $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ steigt dieser Wert um rund 0,25 eV auf 130,7 eV. Die Ti 2p-Bindungsenergie beträgt für reines STO 455,9 eV, für reines BTO liegt der Wert ca. 0,2 eV niedriger bei 455,7 eV. Diese Unterschiede der Ti 2p-Bindungsenergien stehen damit im Einklang mit den Experimenten von MURATA *et al.* [302]. Dort wird die Ti 2p-Bindungsenergie von STO zu $E_{\text{Bin}}(\text{STO}) = 458,6$ eV bestimmt, für Bariumtitanat beträgt diese $E_{\text{Bin}}(\text{BTO}) = 458,3$ eV, was einem Unterschied von 0,3 eV entspricht. In der Arbeit von MURATA konnte gezeigt werden, dass die Bindungsenergieunterschiede zwischen STO und BTO linear mit dem unterschiedlichen interatomaren Abstand von Titan zu Strontium bzw. Barium skalieren. Außerdem kann die Bindungsenergie direkt mit der Polarisierbarkeit der Nachbarkationen verknüpft werden. Zusammenfassend zeigen die Bindungsenergien von Barium und Strontium einen umgekehrten Trend im Vergleich zum Titan, d. h. es handelt sich nicht um einen physikalischen Effekt des Fermi-Niveaus, sondern um eine chemische Verschiebung.

Die O 1s Bindungsenergien bezogen auf das Valenzbandmaximum zeigen, dass SrTiO_3 eine um ca. 100 meV höhere Bindungsenergie als BaTiO_3 aufweist. Dies steht im Einklang mit Simulationen, welche einen Valenzbandversatz zwischen BaTiO_3 und SrTiO_3 von ca. 100–150 meV vorhersagen [303].

A.1.2 Ba 3d

Die XP-Spektren dünner (Ba,Sr) TiO_3 -Schichten zeigen typischerweise zwei Komponenten in der Barium-3 $d_{5/2}$ -Emissionslinie. Diese Beobachtung wurde bereits vielfach in der Literatur an Einkristallen und dünnen Schichten gemacht [304–311]. Dabei herrscht Einigkeit über die Zuordnung der Hauptkomponente (Ba_I) zur Volumenphase und der zweiten Komponente bei höheren Bindungsenergien (Ba_{II}) zu einer Oberflächenkomponente (siehe Abb. A.2). Unklar ist allerdings die Ursache der Oberflächenkomponente, wofür in der Literatur verschiedene Vorschläge diskutiert werden. Eine detaillierte Diskussion dieser Theorien ist in der Arbeit von SCHAFRANEK zu finden [14].

In Abb. A.2 ist links die Barium-3 $d_{5/2}$ -Emissionslinie gezeigt, welche sich aus den zwei angefiteten Komponenten Ba_I und Ba_{II} zusammensetzt. Rechts daneben ist die winkelabhängige XPS-Messung (ARXPS, engl. *angle resolved x-ray photoelectron spectroscopy* [312, 313]) der Barium-3 $d_{5/2}$ -Rumpfniveaumission an einer $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ -Schicht gezeigt. Dabei wird der Winkel β zwischen Analysator und Probenoberflächen-Normalen schrittweise zwischen 10° und 85° verändert. Dadurch wird die Informationstiefe der Messung schrittweise durchgestimmt. Nach jeder Winkeländerung werden erneut die Detailspektren der Rumpfniveaumissionen gemessen. Die Ergebnisse zeigen, dass der Anteil von Ba_{II} für geringe β -Winkel am höchsten ist. Dieser geringe Winkel resultiert in einer hohen Oberflächensensitivität. Wird der Winkel erhöht, d. h. die Informationstiefe erhöht, so steigt der Anteil der Ba_I -Komponente sukzessive. Dadurch kann bestätigt werden, dass die Ba_{II} -Komponente eindeutig der Oberfläche zugeordnet werden kann. Vergleich-

bare Ergebnisse wurden von Li bei winkelabhängigen XPS-Messungen an BaTiO₃-Schichten erzielt [310]. SCHAFRANEK konnte die Ba_{II}-Komponente durch unterschiedliche Anregungsenergien bei Synchrotron-XPS-Messungen ebenfalls eindeutig der Oberfläche zuordnen [14].

In der Literatur konnte bereits beobachtet werden, dass das Verhältnis Ba_{II}/Ba_I neben der Oberflächenempfindlichkeit der Messung stark vom Verhältnis der A-Platz-Kationen Barium und Strontium abhängig ist [14]. Eine Erklärung für diese Beobachtung konnte bislang noch nicht gefunden werden. Daher wurden Schichten aus sechs verschiedenen Ba/Sr-Targetzusammensetzungen hergestellt (Ba/Sr = 10/90, 30/70, 50/50, 60/40, 80/20 und 100/0) auf den Pt-Substratororientierungen (100), (110) und (111). Die Zusammensetzung der jeweiligen Schichten ist in Abb. 8.17 gezeigt. Die Spektren der Ba 3d_{5/2}-Rumfniveaumission (gezeigt in Abb. A.3) wurden dabei mit zwei Komponenten angefitet.

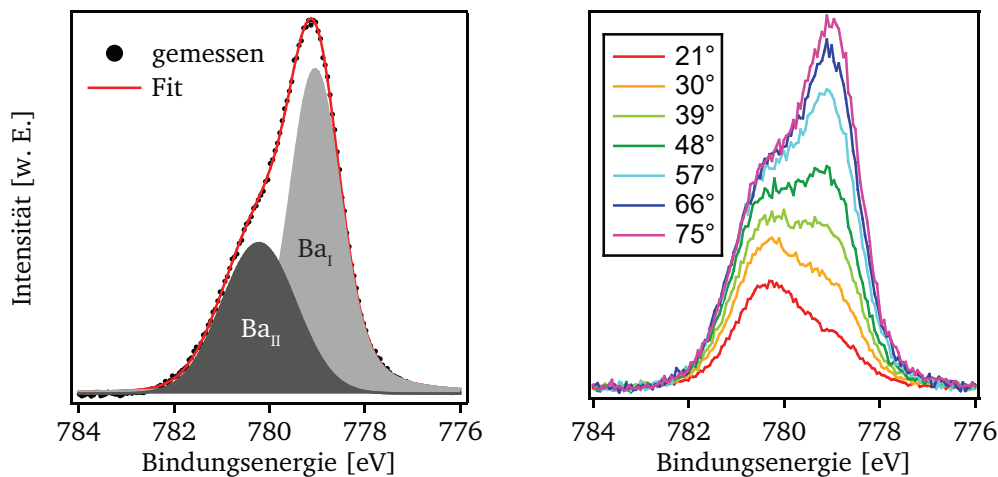


Abbildung A.2: Gezeigt ist links das Spektrum einer exemplarischen Barium-3d_{5/2}-Rumfniveaumission, welches an einer Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO₃-Schicht gemessen wurde. Die Dekonvolution wurde mit zwei Komponenten durchgeführt. Die Hauptkomponente Ba_I wird der Volumenphase zugeordnet. Die Komponente auf der höheren Bindungsenergieseite Ba_{II} kann dagegen der Oberfläche der Schicht zugeordnet werden. Belegt wird dies durch die winkelabhängige Messung an einer Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃-Schicht. Die Spektren der Barium-3d_{5/2}-Emission bei verschiedenen Winkeln β zwischen Analysator und Probenoberflächen-Normalen sind rechts dargestellt. Bei einer oberflächensensitiven Messung (kleine Winkel) hat die Ba_{II}-Komponente den höchsten Anteil. Wird der Winkel der Messung zunehmend kleiner und die Messung damit volumensensitiver, steigt der Anteil der Ba_I-Hauptkomponente.

Eine Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃-Schicht wurde in einer separaten Untersuchung für 1 Minute mit Ar⁺-Ionen beschossen und die Oberfläche damit amorphisiert. Dadurch wird die Ba_{II}-Komponente vollständig entfernt, es ist nur noch eine Komponente in der Emission zu beobachten. Aus dieser Messung wurde die maximale Breite der Ba 3d_{5/2}-Emission auf 1,81 eV bestimmt, was als Startwert für die Dekonvolution der anderen Spektren verwendet wurde, da angenommen wird, dass die Halbwertsbreite von kristallinen Schichten diesen Wert nicht übersteigen sollte. Die Ergebnisse zeigen zunächst, dass das Verhältnis Ba_{II} zu Ba_I für die Ba_{0,1}Sr_{0,9}TiO₃-Schichten mit 1,51 – 1,77 am höchsten ist. Dieses Verhältnis nimmt mit steigendem Barium-Gehalt in der Schicht sukzessive ab. Für reines Bariumtitanat beträgt es nur noch 0,31 – 0,44. In Abb. A.4 ist das Intensitätsverhältnis

nis Ba_{II}/Ba_I gegen den Barium-Anteil (gemäß der Target-Zusammensetzung) aufgetragen. Es ist eine lineare Abnahme des Verhältnisses mit steigendem Barium-Gehalt zu erkennen. Auch wird deutlich, dass offensichtlich keine Abhängigkeit zwischen der Substrat-Orientierung und der Intensität der Barium-Komponenten besteht. Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass die Terminierung der Schichten keinen deutlichen Einfluss auf die Ausbildung der Ba_{II} -Komponente hat, wenngleich die hergestellten Schichten nicht eindeutig epitaktisch sind.

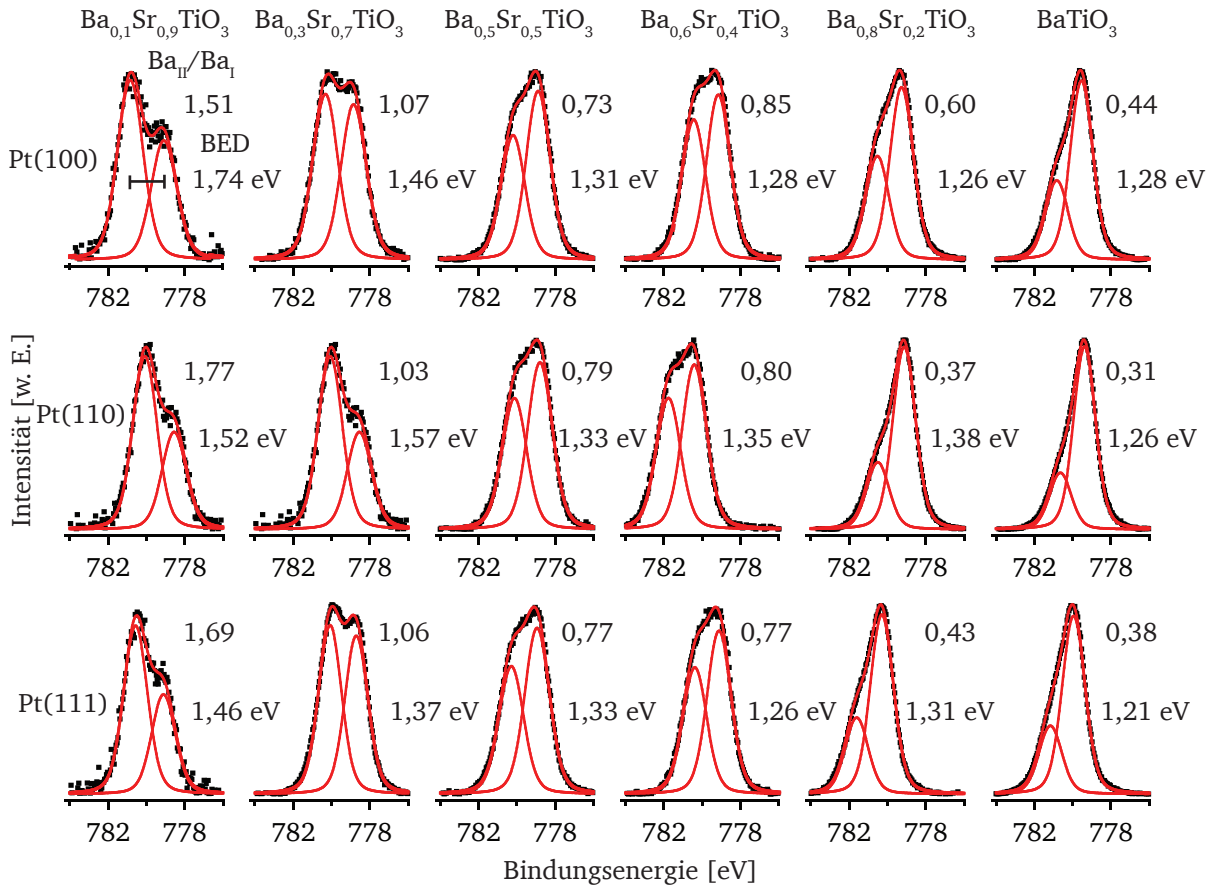


Abbildung A.3: Übersicht aller $Ba3d_{5/2}$ -Spektren für alle verwendeten Targetzusammensetzungen und auf verschiedenen Platin-Orientierungen (oben: Pt(100), Mitte: Pt(110), unten: Pt(111)). Das Intensitätsverhältnis Ba_{II}/Ba_I sowie die Bindungsenergie-Differenz BED beider Komponenten, welche beide aus dem Fit erhalten werden, sind dabei angegeben.

Neben dem Intensitätsverhältnis ändert sich auch die Bindungsenergie-Differenz BED zwischen Ba_{II} und Ba_I in Abhängigkeit der Schichtzusammensetzung (siehe Abb. A.4). Für $Ba_{0,1}Sr_{0,9}TiO_3$ ist der Bindungsenergieabstand beider Komponenten mit 1,46–1,74 eV am höchsten. Steigt der Barium-Anteil in der Schicht, verringert sich der Abstand der Komponenten, bis er für reines Bariumtitanat nur noch 1,21–1,28 eV beträgt. Dabei sind allerdings die Unterschiede zwischen der $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ -Schicht und $BaTiO_3$ in Bezug auf die Bindungsenergie-Differenz nicht sehr groß, der Trend ist aber eindeutig zu erkennen. Ein Einfluss der Substratorientierung auf den Bindungsenergieabstand der zwei Barium-Komponenten kann dagegen nicht deutlich nachgewiesen werden. Besonders im Bereich der Strontium-reichen Zusammensetzungen streuen die Werte stark. Dies könnte auf einen erhöhten Fehler bei der mathematischen Anpassung der Emissionen deuten. Eine höhere Probenanzahl ist notwendig um den Einfluss der Schichtorientierung entweder

nachzuweisen oder zu widerlegen. Die Werte für den Bindungsenergieabstand von Ba_{II} zu Ba_I sind dabei in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten. Für $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ wurde eine Aufspaltung von $1,4 \pm 0,1$ eV gemessen [309], für $BaTiO_3$ wurden Bindungsenergieabstände von $1,4$ eV [304] bzw. $1,55$ eV [137] gemessen.

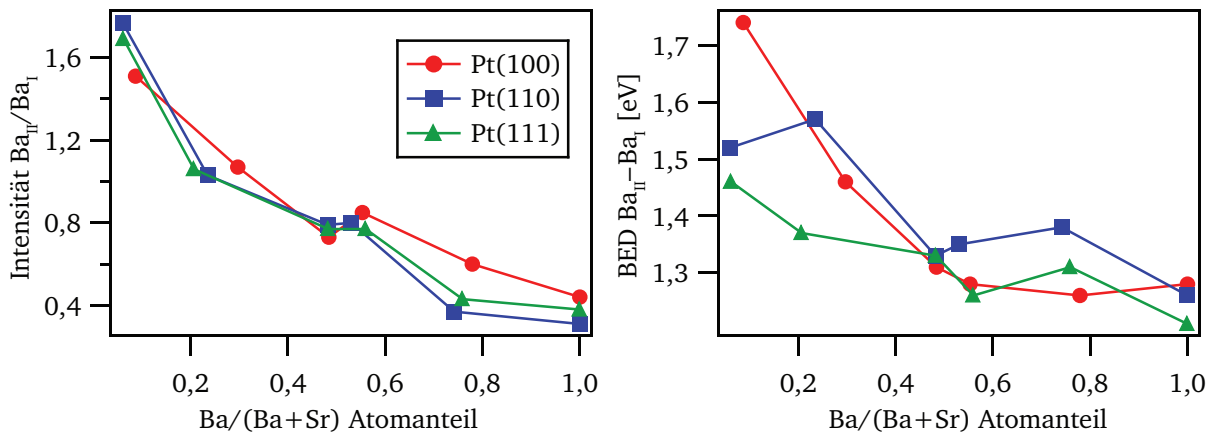


Abbildung A.4: Aufgetragen ist das Intensitätsverhältnis der $Ba3d_{5/2}$ -Komponenten Ba_{II} zu Ba_I in Abhängigkeit des Barium Atomanteils ($Ba/(Ba+Sr)$). Die zugehörigen Spektren mit den mathematischen Anpassungen sind in Abb. A.3 gezeigt. Daneben ist rechts die Bindungsenergieabstand BED der beiden Komponenten in Abhängigkeit des Ba-Atomanteils ($Ba/(Ba+Sr)$) dargestellt. Die jeweilige Substratorientierung der Schicht ist zusätzlich angegeben.

Die zugehörigen Stöchiometrien der Schichten für die $Ba3d_{5/2}$ -Spektren sind in Abb. 8.17 gezeigt. Ein Unterschied für die Bindungsenergieabstand ist für verschiedene Titan-Gehalte nicht zu erkennen. Ein leichter Einfluss auf das Intensitätsverhältnis ist jedoch für die Barium-reichen Schichten zu erkennen. Die stöchiometrischen Schichten ($Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ auf Pt(110) und Pt(111) sowie $BaTiO_3$ auf Pt(110)) zeigen eine geringere Intensität der Ba_{II} -Komponente im Vergleich zu den titanreichen Schichten. Eine ähnliche Beobachtung konnte in der Literatur für $BaTiO_3$ -Schichten gemacht werden [314]. In den TEM-EDX-Messungen in der vorliegenden Arbeit (siehe Abb. 8.5) konnte gezeigt werden, dass die mit XPS bestimmte Stöchiometrie deutlich von der Volumenzusammensetzung abweicht. Dies könnte in Zusammenhang stehen mit der Veränderung der Ba_{II} -Oberflächenkomponente, d.h. dass Änderungen in der Oberflächenstöchiometrie eher in der oberflächensensitiveren Komponente beobachtet werden können. Eine Verbreiterung der $Ba3d_{5/2}$ -Emission bei titanreichen Schichten, wie sie für die $Ti2p_{3/2}$ -, $O1s$ - und $Sr3d_{5/2}$ -Rumpfniveaumissionen beobachtet werden (vgl. Abb. 8.22), kann vermutlich aufgrund des Fehlers bei der Dekonvolution nicht erkannt werden.

A.1.3 Sr 3d

Für die Sr 3d-Emission sind die Unterschiede zwischen titanreichen und stöchiometrischen Schichten nur geringfügig. In Abb. 8.2 ist eine Abweichung in der Form der Sr 3d-Emission für verschiedene Zusammensetzungen aufgrund der verschiedenen Intensität der Emission nur andeutungsweise zu erkennen. Die titanreiche Schicht zeigt auf der höheren Bindungsenergieseite eine ausgeprägte-

re Schulter im Vergleich zur stöchiometrischen Schicht. Zur mathematischen Anpassung der Spektren wird von BANIECKI *et al.* vorgeschlagen anstatt eines Dubletts zwei überlappende Dubletts zu verwenden [309] (dabei wird die Hauptkomponente im Folgenden Sr_I , die zusätzliche Komponente als Sr_{II} bezeichnet). Im Folgenden werden die Sr 3d-Spektren der $SrTiO_3$ -Abstandsreihe (d.h. es wurde nur der Substrat-Target-Abstand d_{st} variiert, die übrigen Depositionsparameter sind für alle Schichten gleich) miteinander verglichen. Die Stöchiometrien der Schichten sind in Abb. 8.16 gezeigt. Verglichen werden hier exemplarisch nur Spektren von Schichten auf der gleichen Substratorientierung (Pt(100)) um mögliche Effekte der Schichtorientierung auszuschließen. Dabei werden bei hohen Depositionsabständen d_{st} (8,8 cm und 10 cm) stöchiometrische Schichten beobachtet, die niedrigeren Abstände führen zu titanreichen Schichten (siehe Abb. 8.16).

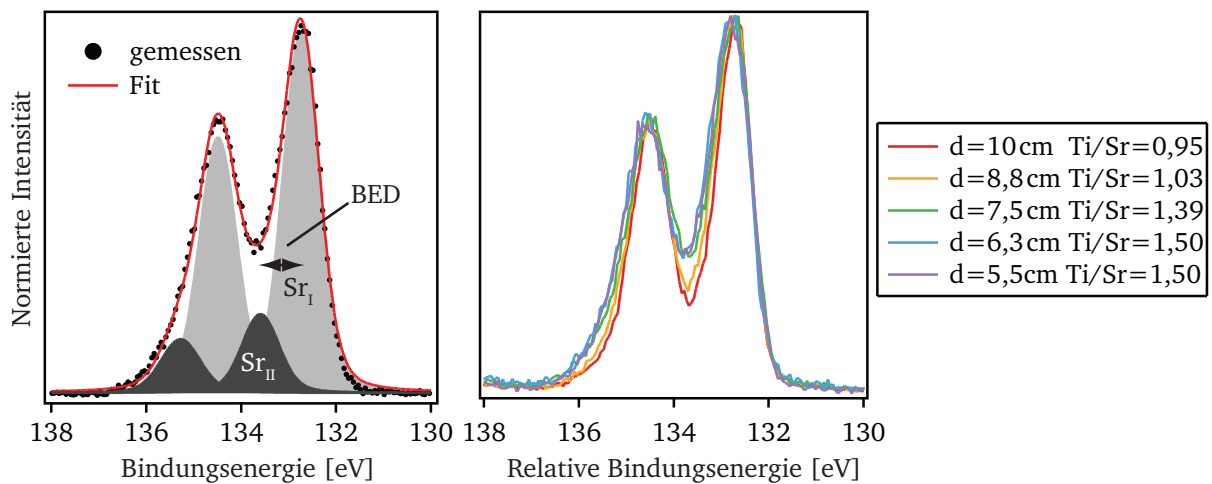


Abbildung A.5: Aufgetragen sind die Sr 3d-Detailspektren für $SrTiO_3$, welches bei verschiedenen Depositionsabständen d_{st} auf Pt(100) abgeschieden wurde. Die Zusammensetzungen sind rechts angegeben. Die Spektren wurden zur besseren Vergleichbarkeit normiert und die Bindungsenergiewerte auf die rechte Flanke verschoben. Links ist beispielhaft der Fit für die Schicht bei 5 cm Depositionsabstand gezeigt.

Die Dekonvolution (siehe Abb. A.5) ergibt für alle Schichten eine konstante Spin-Bahn-Aufspaltung (diese wurde in diesem Fit nicht konstant gehalten) von 1,75 eV, welche sich in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten von 1,75 eV [315], 1,7 eV [309] und 1,8 eV [137] befindet. Die titanreichen Schichten zeigen analog zu den Beobachtungen der $Ti\ 2p_{3/2}$ - und $O\ 1s$ -Emission eine um ca. 120 meV größere Halbwertsbreite als die stöchiometrischen Schichten (siehe dazu auch Abb. 8.22). Für den Fit werden die Halbwertsbreiten der stöchiometrischen Schichten und der titanreichen Schichten auf jeweils den gleichen Wert beschränkt, ebenso das Verhältnis der Intensitäten der Spin-Bahn-Aufspaltung. Unterschiede ergeben sich für das Verhältnis der zweiten Komponente Sr_{II} im Vergleich zur Hauptkomponente Sr_I . Für titanreiche Schichten beträgt das Verhältnis $Sr_{II}/Sr_I = 0,23 - 0,25$, bei stöchiometrischen Schichten hingegen nur 0,11–0,13. Diese geringe, wenngleich systematische Abweichung wird auch für BST-Schichten beobachtet, eine genaue Quantifizierung ist jedoch für Barium-Konzentrationen größer als 30% aufgrund der geringen Intensität der Sr 3d-Emissionslinie stark fehlerbehaftet. Für die Bindungsenergie differenz BED (siehe Abb. A.5) der Sr_{II} -Komponente werden unabhängig von der Stöchiometrie der Schichten Werte von 0,84–0,87 eV aus der Dekonvolution erhalten, welche in guter Übereinstimmung

mit Literaturdaten stehen. Für die Verschiebung des zweiten Dubletts Sr_{II} werden in der Literatur leicht höhere Werte von 0,96–1,0 eV für Vakuum-gespaltene $SrTiO_3$ -Einkristalle [315] und 1,0 eV für BST-Dünnschichten [309] beobachtet.

Die Herkunft der zweiten Komponente in Sr 3d-Spektren (Sr_{II}) wird im Allgemeinen Strontium an der Oberfläche von $SrTiO_3$ zugeordnet [309, 315]. An der Oberfläche befindet sich Sr in einer geringeren Koordination im Vergleich zum Volumen, woraus sich eine veränderte chemische Umgebung ergibt. Die Beobachtung einer zweiten Komponente wird daher auch als Oberflächenrumpfniveaushift bezeichnet (engl. *surface core level shift*, SCLS). Winkelabhängige XPS-Messungen an einer titanreichen $SrTiO_3$ -Schicht bestätigen, dass die Sr_{II} -Komponente der Oberfläche zugeordnet werden kann (siehe Abb. A.6). Bei kleinen Winkeln β zwischen Analysator und Probenoberflächen-Normalen, d.h. einer oberflächensensitiven Messung, steigt der Anteil der Sr_{II} -Komponente. Wird der Winkel sukzessive erhöht, und die Messung damit volumensensitiver, steigt die Intensität der Sr_I -Hauptkomponente. Damit stehen die Beobachtungen für die Sr 3d-Emission im Einklang zu den Beobachtungen der Ba 3d_{5/2}-Emission, wenngleich der Effekt nicht so ausgeprägt beobachtet wird. Eine Veränderung der Oberflächenstöchiometrie zeigt sich durch eine Zunahme in der Sr_{II} -Oberflächenkomponente für titanreiche Schichten.

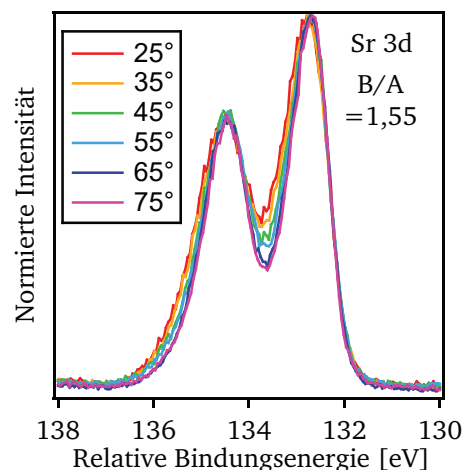


Abbildung A.6: Winkelabhängige XPS-Messung an einer $SrTiO_3$ -Schicht. Gezeigt sind die Spektren der Strontium-3 d-Emission bei verschiedenen Winkeln β zwischen Analysator und Probenoberflächen-Normalen. Bei einer oberflächensensitiven Messung (kleine Winkel) steigt die Intensität der Sr_{II} -Komponente. Wird der Winkel der Messung zunehmend kleiner und die Messung damit volumensensitiver, steigt der Anteil der Sr_I -Hauptkomponente.

Der mögliche Einfluss der Schichtorientierung auf die Form der Emissionen wurde in einem separaten Experimente weiter untersucht. Die hergestellten $SrTiO_3$ -Schichten sind stark texturiert aber nicht epitaktisch. Daher kann nicht mit Sicherheit davon ausgegangen werden, dass die Orientierung der Schichtoberfläche mit der Platin-Substratorientierung übereinstimmt. Daher wurden für die Untersuchung $SrTiO_3$ Einkristalle mit den Orientierungen (100), (110) und (111) verwendet, welche mit 0,05 Atomprozent Niob dotiert sind. Die Dotierung gewährleistet eine ausreichende Leitfähigkeit der Einkristalle für die XPS-Messung. Die STO:Nb-Einkristalle wurden *in situ* für zwei Stunden bei 500 °C in 0,5 Pa O_2 ausgeheizt. Sowohl in Übersichtsspektren als auch in Detailspektren des Bindungsenergiebereichs von 280–290 eV waren keine C 1s-Emissionen mehr zu

beobachten. Eine ähnliche Methode wird auch in der Literatur zur Entfernung von Adsorbaten empfohlen [316], da sich bei dieser Behandlung die Sauerstoff-Stöchiometrie nicht ändert. Dort wurde auch gezeigt, dass Ar^+ -Ionenätzen sowohl zum präferentiellen Herauslösen von Sauerstoff als auch einer deutlichen Erhöhung der Rauigkeit führt. Für eine Behandlung mit einem Sauerstoff-Plasma wurden Abweichungen in den Sr- und Ti-Konzentrationen beobachtet.

Die Sr 3d- und O 1s-Rumpfpeaksmissionen der Einkristalle sind in Abb. A.7 dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit der Form der Emissionen wurden diese normiert und auf die Bindungsenergie der rechten Flanke verschoben. Für die Sr 3d-Emissionen sind leichte Unterschiede auf der höheren Bindungsenergieseite zu erkennen, was auf eine Änderung der Intensität der Sr_{II} -Komponente deutet. Um diesen Effekt zu quantifizieren, wurde eine mathematische Anpassung durchgeführt.

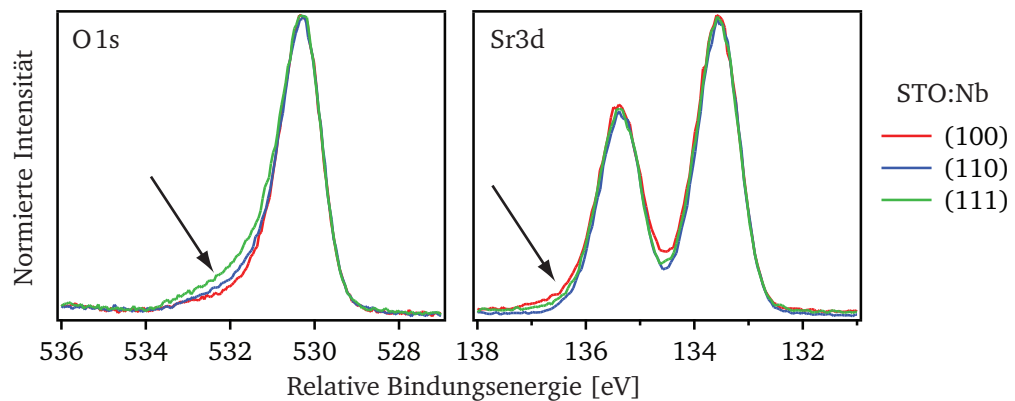


Abbildung A.7: Vergleich der XP-Spektren von STO:Nb-Einkristallen mit verschiedenen Orientierungen. Die Spektren wurden normiert und auf die Bindungsenergie zur besseren Vergleichbarkeit auf die rechte Flanke verschoben.

Die Dekonvolution der Sr 3d-Spektren (siehe Abb. A.7) zeigt die beste Übereinstimmung, wenn zwei überlappende Dubletts verwendet werden, die um den Wert von 0,86 eV gegeneinander verschoben sind. Die Spin-Bahn-Aufspaltung beträgt für alle drei Orientierungen 1,8 eV. Das Intensitätsverhältnis $\text{Sr}_{\text{II}}/\text{Sr}_{\text{I}}$ beträgt für die (100)-Orientierung 9%, für die (110)- und (111)-Orientierung werden geringere Werte von 4% und 5% berechnet. Der Sr 3d *surface core level shift* ist demnach für die (100)-orientierten STO:Nb-Einkristalle besonders ausgeprägt und für die (110)- und (111)-Orientierung eher gering. Die Halbwertsbreite FWHM der Hauptkomponente beträgt für alle drei Orientierungen 0,93 eV. Vergleichbare Werte werden von VANACORE berichtet [316], was zeigt dass die verwendeten Parameter für die Dekonvolution der Sr 3d-Spektren plausibel sind. Wie bei der Dekonvolution der Sr 3d-Spektren in Abschnitt A.1.3 wurden die Halbwertsbreiten sowie das Verhältnis der Spin-Bahn-Aufspaltung für beide Dubletts auf den gleichen Wert beschränkt. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass auch die Oberflächenorientierung einen Einfluss auf das Intensitätsverhältnis $\text{Sr}_{\text{II}}/\text{Sr}_{\text{I}}$ haben kann. Es müssten weitere Experimente durchgeführt werden um dabei den Einfluss von Schichtstöchiometrie und Schichtorientierung weiter zu quantifizieren.

A.1.4 Ti 2p

In Abb. 8.2 sind die Ti 2p-Rumpfniveaumissionen für eine stöchiometrische und eine titanreiche Schicht gezeigt. Bis auf eine leichte Verbreiterung der Emission für die titanreiche Schicht können keine gravierenden Unterschiede bezüglich der Form der Emission ausgemacht werden. Die Verbreiterung titanreicher Schichten ist in Abb. 8.22 zusammengefasst. Der Unterschied in der Halbwertsbreite beträgt ca. 100 meV. Auch amorphe Schichten zeigen im Vergleich zu kristallinen Schichten nur eine Verbreiterung, eine Änderung der Emissionsform kann nicht beobachtet werden (siehe Abb. 7.4). Diese Beobachtungen für die Ti 2p-Rumpfniveaumission passen dabei zu den Erkenntnissen in der Literatur. In der Veröffentlichung von EHRE *et al.* [317] konnte gezeigt werden, dass sich amorphe, quasi-amorphe und kristalline Ti 2p- und O 1s-XP-Spektren nicht unterscheiden, woraus geschlossen wird, dass im Fall von amorphen Schichten der TiO₆-Oktaeder lokal erhalten bleibt. Im Gegensatz dazu werden deutliche Veränderungen für die Sr 3d- und Ba 3d-Emissionen für amorphe Schichten im Vergleich zu kristallinen Schichten beobachtet (vgl. Abb. 7.4). Da das Volumen des TiO₆-Oktaeders weitgehend invariabel ist und amorphe Schichten im Vergleich zu kristallinen Schichten eine deutlich geringere Dichte aufweisen [317], ist für sowohl Barium als auch Strontium mehr Platz in der amorphen Schicht vorhanden. Dadurch ergibt sich eine lokale Variation der Abstände von Ion zu Ion und daraus eine deutliche Verbreiterung der Sr- und Ba-Emissionen.

Zudem wird beobachtet, dass Ti 2p-Emissionen von amorphen Schichten eine leicht erhöhte Halbwertsbreite im Vergleich zu kristallinen Schichten aufweist, was mit EXAFS-Ergebnissen [318,319] übereinstimmt und auf einen verzerrten TiO₆-Oktaeder deutet. Eine Oberflächenrumpfniveaumverschiebung (SCLS) kann von BANIECKI *et al.* nicht aufgelöst werden, wengleich dies für die Titan-Atome vorhergesagt wurde [320,321]. Für die Ti 3d-Emission konnte hingegen eine Oberflächenrumpfniveaumverschiebung beobachtet werden [315].

A.1.5 O 1s

Der Vergleich der O 1s-Rumpfniveaumissionen einer titanreichen und einer stöchiometrischen Ba_{0,3}Sr_{0,7}TiO₃-Schicht zeigt, dass für die stöchiometrische Schicht eine weitere Emission bei höheren Bindungsenergien von ca. 531 eV zu erkennen ist (siehe Abb. 8.2). Daneben ist auch eine Verbreiterung für titanreiche Schichten von ca. 200 meV zu beobachten (vgl. Abb. 8.22). In Abb. A.8 ist ein exemplarisches O 1s-Spektrum einer stöchiometrischen SrTiO₃-Schicht auf Pt(111) mit der mathematischen Anpassung beider Komponenten gezeigt. Die Hauptkomponente O_I zeigt mit ≈ 529 eV einen typischen Wert für Sauerstoff in Perowskiten [136,302]. Die zweite Komponente O_{II} ist um ca. 1,7 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben. Nur für stöchiometrische (Ba,Sr)TiO₃-Schichten, d. h. B/A < 1,0, kann diese zusätzliche Komponente beobachtet werden. In Abb. A.8 ist außerdem die winkelabhängige Messung an einer stöchiometrischen SrTiO₃-Schicht (abgeschieden auf Pt(111)) gezeigt. Bei kleinen Winkeln β , d.h. einer oberflächensensitiven Messung, zeigt die O_{II} Komponente eine höhere Intensität. Wird der Winkel β zwischen Analysator

und Probenoberflächen-Normalen weiter erhöht (volumensensitivere Messung), sinkt die Intensität der O_{II} -Komponente bei höheren Bindungsenergien. Dadurch kann die Existenz dieser zusätzlichen Sauerstoff-Emission eindeutig mit der Oberfläche verknüpft werden. Die O 1s-Emission der titanreichen $SrTiO_3$ -Schicht auf Pt(110) in Abb. A.8 zeigt unabhängig vom Winkel β der XPS-Messung keine Sauerstoff-Komponente O_{II} .

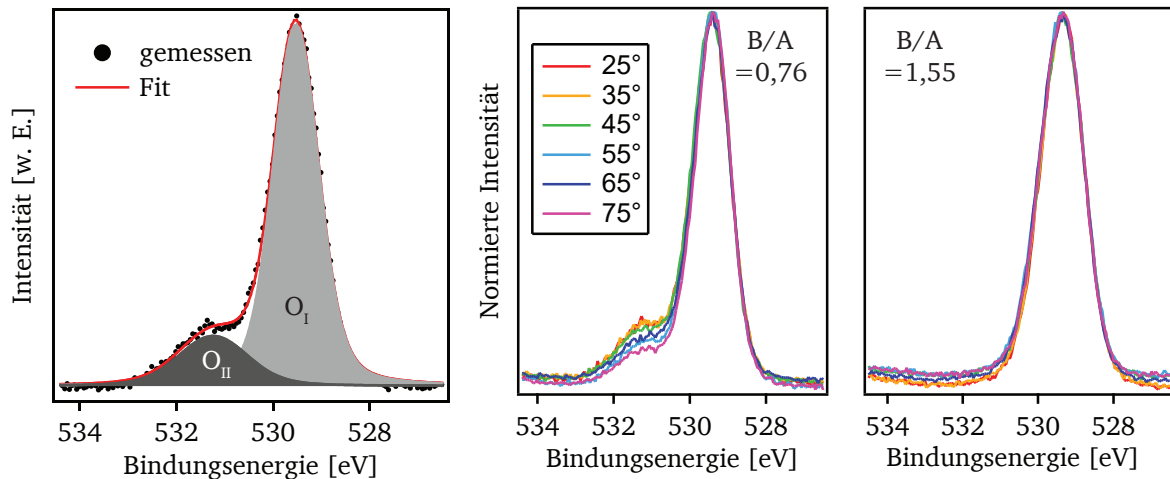


Abbildung A.8: Gezeigt ist links eine exemplarische O 1s-Emission einer stöchiometrischen $SrTiO_3$ -Schicht auf Pt(111) samt der mathematischen Anpassung mit zwei Komponenten. Die Hauptkomponente O_I liegt bei ca. 529 eV, die zweite Komponente ist um ca. 1,7 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben. Daneben ist in der Mitte die winkelabhängige Messung dieser Probe gezeigt. Das Intensitätsverhältnis O_I/O_{II} ändert sich mit dem Winkel der XPS-Messung. Rechts ist die winkelabhängige XPS-Messung einer titanreichen $SrTiO_3$ -Schicht auf Pt(110) gezeigt. Eine zweite Komponente kann auch bei variiertem Winkel β nicht beobachtet werden.

Die Herkunft der O_{II} -Komponente ist dabei weiter ungeklärt. Die Bindungsenergie der O 1s-Emission liegt für Metalloxide üblicherweise im Bereich zwischen 527,7 eV bis 530,6 eV liegt, höhere Bindungsenergien werden OH^- -Ionen (530,6 eV bis 531,1 eV) und leicht adsorbierten O^- -Ionen (531,1 eV bis 532,0 eV) zugeordnet [322, 323]. Sollten Adsorbate jedoch zur Ausbildung einer zweiten Sauerstoff-Komponente führen, stellt sich die Frage warum diese Komponente nur für stöchiometrische Schichten beobachtet wird. Daher scheinen Adsorbate als Erklärung für die O_{II} -Komponente eher unwahrscheinlich zu sein. Daneben zeigen Barium- und Strontium-Carbonate eine Emission bei 531,3 eV bzw. 531,1 eV [309], was aber ebenfalls aufgrund der fehlenden C 1s-Emission in den gemessenen Spektren als Erklärung ausgeschlossen werden kann. In der Literatur wurde auch die Bildung einer amorphen TiO_x -Phase an der Oberfläche titanreicher Schichten diskutiert [14], die keine O_{II} -Komponente zeigt [324]. Diese Erklärung steht aber im Widerspruch zu den Ergebnissen aus Kapitel 8.4, wo gezeigt werden konnte, dass es sich bei titanreichen Schichten um einphasiges Material handelt.

Die Niob-dotierten $SrTiO_3$ -Einkristalle zeigen je nach Orientierung eine unterschiedliche Ausbildung der Flanke auf der höheren Bindungsenergieseite der O 1s-Spektren in Abb. A.7. Der Einkristall mit (111)-Orientierung zeigt dabei die deutlichste Ausprägung der Sauerstoff-Schulter. Ähnliche Beobachtungen wurden zuvor auch schon in der Arbeit von ARVEUX gemacht [314].

Die unterschiedlichen O 1s-Emissionen für verschiedene Einkristallorientierungen könnten dabei auf einen veränderten Charakter der Ti–O- und Sr–O-Bindung an der Oberfläche zurückzuführen sein. Es konnte gezeigt werden, dass im Volumen von SrTiO₃ die Ti–O-Bindung kovalent ist, während die Sr–O-Bindung einen ionischen Charakter besitzt [316]. Darüber hinaus konnte in der Arbeit von VANACORE *et al.* gezeigt werden, dass sich je nach Oberflächenterminierung veränderte Bindungsverhältnisse ergeben, wobei die (111)-Oberfläche den geringsten kovalenten Charakter besitzt. Diese Orientierung zeigt die höchste Intensität der O_{II}-Komponente in Abb. A.7. Auch für polykristalline SrTiO₃-Schichten wurde die zusätzliche Sauerstoff-Komponente unterschiedlichen Oberflächenterminierungen und Oberflächenzusammensetzungen zugeordnet [325]. Für verschiedene SrTiO₃-Einkristallorientierungen konnten auch unterschiedliche Austrittsarbeiten gemessen werden [326]. Für (Ba,Sr)TiO₃/Pt XPS-Grenzflächenexperimente konnte gezeigt werden, dass sich durch die Abscheidung einer dünnen Platin-Schicht eine weitere Sauerstoff-Komponente neben der O 1s-Hauptkomponente bildet [14], was vor allem durch eine Reduktion der (Ba,Sr)TiO₃-Schicht durch das Platin erklärt wird. In Abb. 8.24 konnte gezeigt werden, dass sich der Sauerstoff-Atomanteil an der Oberfläche kontinuierlich mit dem B/A-Verhältnis verschiebt. Bei niedrigen Sauerstoff-Gehalten (< 0,60) wird die O_{II}-Komponente beobachtet. Steigt der Sauerstoff-Atomanteil an der Oberfläche, und damit auch der Titan-Atomanteil, so ist die Komponente nicht mehr zu beobachten. Im Bereich des B/A-Verhältnisses von 1,0–1,2 konnten in dieser Arbeit nur wenige Schichten hergestellt werden. Es wäre daher weiter zu überprüfen ob bei einer kontinuierlichen Erhöhung des Titan-Gehalts an der Oberfläche die Intensität der zusätzlichen O_{II}-Komponente sukzessive abnimmt. Dadurch könnte gezeigt werden inwiefern die Oberflächen-Sauerstoffkonzentration in Zusammenhang mit der O_{II}-Komponente steht. Darüber hinaus scheint auch ein Einfluss der Oberflächenorientierung zu existieren.

A.1.6 Valenzbandregion

Um die Auswirkungen der Schichtzusammensetzung auf die Form der Valenzbandspektren näher zu untersuchen, wurden zwei STO-Schichten simultan bei $d_{st} = 10$ cm auf Pt(100) und Pt(111) abgeschieden. Die Schicht auf Pt(100) weist ein Ti/Sr-Verhältnis von 0,82 auf (stöchiometrisch), die Schicht auf Pt(110) ist hingegen mit einem Ti/Sr-Verhältnis von 1,23 titanreich. Die Valenzbandspektren beider Schichten sind in Abb. A.9 gezeigt. Beide Schichten zeigen charakteristische Emissionen bei ca. 4 eV und 6 eV, welche unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Diese Emissionen werden in der Literatur hauptsächlich den O 2p-Zuständen zugeordnet [327,328] und ähneln sehr den über Dichtefunktionaltheorie berechneten Zustandsdichten von SrTiO₃ [329]. Die Emissionen bei 4 eV und 6 eV können dabei den σ - bzw. π -Bindungsorbitalen des O 2p-Orbitals zugeordnet werden [330]. Diese Emissionen sind in kristallinen Schichten gut aufgelöst, während sie in amorphen Schichten verschmiert sind [317].

Während die Emission bei ca. 4 eV in Abhängigkeit der Zusammensetzung keine Veränderung zeigt, sind für die Emission bei 6 eV deutliche Unterschiede zu erkennen. Die stöchiometrische Schicht zeigt eine intensivere und schärfere Emission im Vergleich zur titanreichen Schicht. Daraus lässt sich folgern, dass sich der π -Bindungszustand der Sauerstoffatome in der STO-Oberfläche

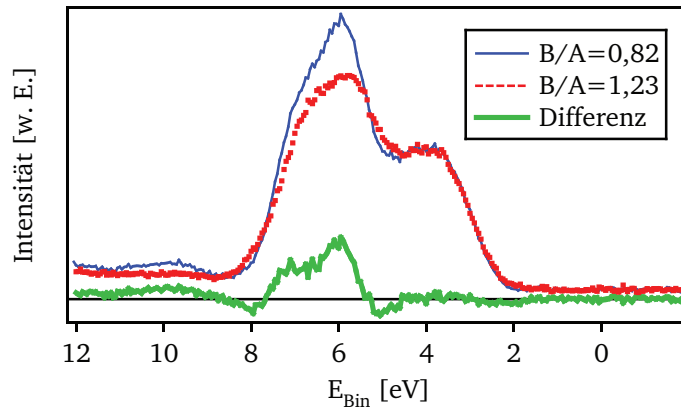


Abbildung A.9: Gezeigt ist der Vergleich der Valenzbandspektren zweier STO-Schichten. Die Spektren wurden normiert. Die Schichten unterscheiden sich im Ti/Sr-Verhältnis, zur Verdeutlichung der Unterschiede ist ein Differenzspektrum ebenfalls gezeigt.

mit der Zusammensetzung ändert. Die Unterschiede der Valenzbandspektren im Bereich von 2–8 eV sind Berechnungen zufolge nur auf eine Änderung im Sauerstoff-Bindungszustand zurückzuführen, welche zeigen, dass dieser Bereich zu 97 % aus O 2p-Zuständen besteht [156]. Im Bereich von 9–11 eV ist ein zusätzlicher Unterschied zwischen den Valenzbandspektren zu erkennen. Die stöchiometrische Schicht weist hier eine schwach ausgeprägte breite Emission auf, für die titanreiche Schicht ist hingegen nur der Untergrund zu erkennen. In der Arbeit von ADASHI *et al.* konnte gezeigt werden, dass die XPS-Valenzbandspektren von einkristallinem SrTiO₃ nach einem Ar⁺-Ionen Beschuss eine zusätzliche Emission bei 11,6 eV aufweisen [330]. Diese Emission wurde für im Vakuum gespaltene STO-Oberflächen nicht beobachtet. Im Ionenmodell entspricht die Emission einer formalen Sauerstoff-Valenz von –1,5, was auf die Bildung von Ti³⁺-Zuständen an der Oberfläche aufgrund fehlender Sauerstoffatome deutet [331]. Die in dieser Arbeit beobachtete Emission liegt bei niedrigeren Bindungsenergien, was aber durch die geringere Bindungsenergie des Valenzbandmaximums zu erklären ist. Die zusätzliche Emission der stöchiometrischen Schicht bei ca. 10 eV kann demnach auf eine leicht reduzierte Oberfläche deuten, was in Übereinstimmung mit der geringeren Sauerstoff-Konzentration an der Oberfläche stöchiometrischer Schichten steht (vgl. Abb. 8.24).

Der Zusammenhang zwischen Titan-Gehalt (d. h. dem B/A-Verhältnis) und der energetischen Lage des Valenzbandmaximums wurde für die (Ba,Sr)TiO₃-Experimentreihe untersucht. Dabei wurden Schichten mit verschiedenen Ba/Sr-Verhältnissen auf den drei verschiedenen Platin-Substratorientierungen abgeschieden, wobei die Depositionsparameter nicht verändert wurden. Die zugehörigen Werte für $E_F - E_{VBM}$ sind in Abb. A.10 gezeigt. Generell kann dabei eine stetige Zunahme für $E_F - E_{VBM}$ mit steigendem Barium-Gehalt erkannt werden. Dieser Zusammenhang konnte durch die hohe Anzahl aller hergestellten Schichten beobachtet werden (siehe Abb. 8.6). Ein Zusammenhang zwischen Stöchiometrie und Lage des Fermi-Niveaus kann zusätzlich nicht ausgeschlossen werden. Ein eindeutiger Zusammenhang kann jedoch aufgrund der hohen Streuung der Messwerte (siehe auch Abb. 8.10) nicht deutlich bestimmt werden.

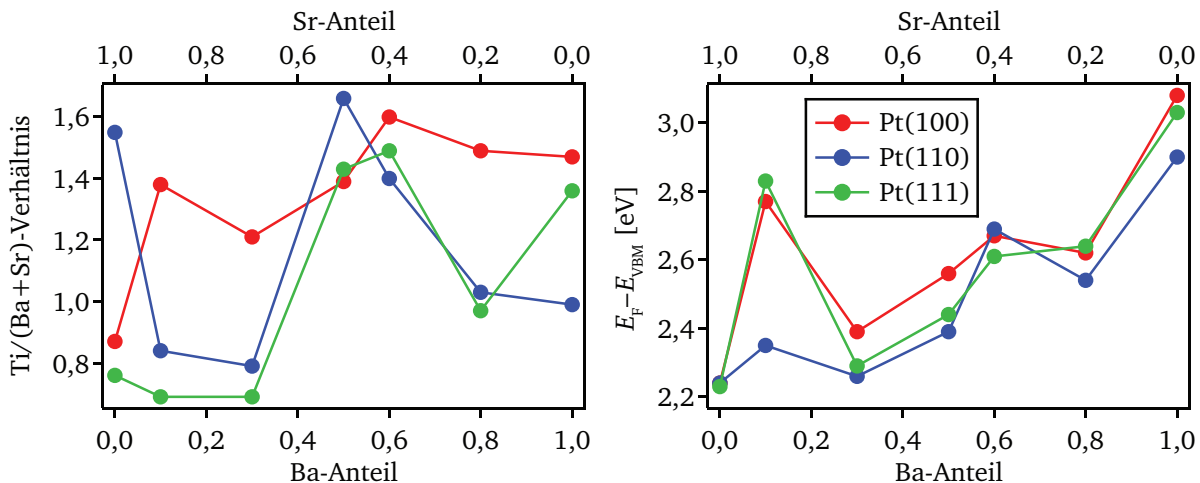


Abbildung A.10: Links ist das B/A-Verhältnis für verschiedene Ba/Sr-Gehalte gezeigt. Alle Schichten wurden dabei bei den gleichen Depositionsparametern hergestellt. Rechts sind die zugehörigen energetischen Positionen des Valenzbandmaximums in Bezug auf das Fermi-Niveau $E_F - E_{VBM}$ gezeigt.

Für die SrTiO_3 -Experimentreihe mit variiertem Depositionsabstand d_{st} sind die zugehörigen Fermi-Niveaus $E_F - E_{VBM}$ in Abb. A.11 dargestellt. Bei niedrigem d_{st} werden eher höhere Werte von $E_F - E_{VBM}$ gemessen. Wird der Abstand zwischen Target und Substrat erhöht, sinken die Werte leicht. Neben der veränderten Stöchiometrie der Schichten könnte hier auch die veränderte Oberflächenmikrostruktur einen Einfluss auf die Messwerte von $E_F - E_{VBM}$ haben.

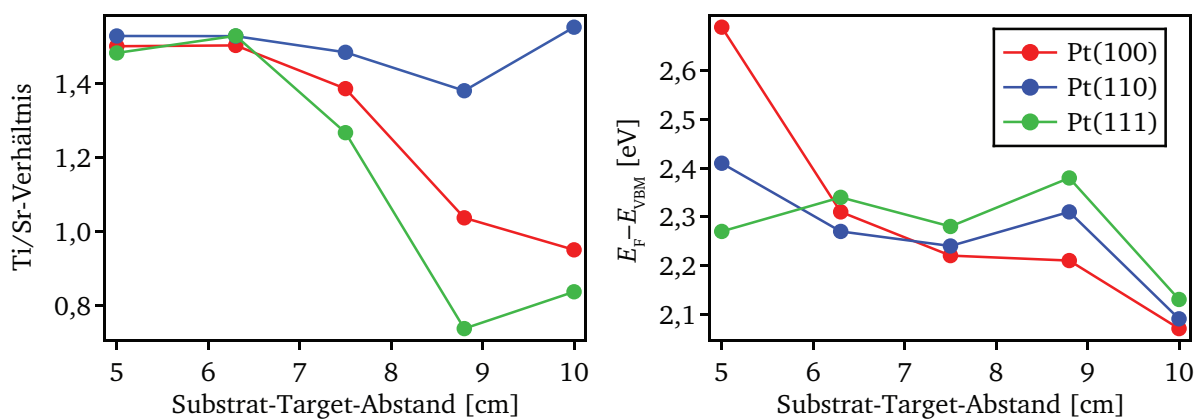


Abbildung A.11: Links ist das B/A-Verhältnis für verschiedene SrTiO_3 -Schichten gezeigt. Für die Abscheidung wurde dabei nur der Substrat-Target-Abstand d_{st} variiert. Rechts sind die zugehörigen energetischen Positionen des Valenzbandmaximums in Bezug auf das Fermi-Niveau $E_F - E_{VBM}$ gezeigt.

Literaturverzeichnis

- [1] S. GEVORGIAN. Agile Microwave Devices. *IEEE Microwave Magazine* 10 (5): S. 93–98, 2009.
- [2] P. BAO, T. J. JACKSON, X. WANG, M. J. LANCASTER. Barium strontium titanate thin film varactors for room-temperature microwave device applications. *Journal of Physics D - Applied Physics* 41 (6): S. 1 – 21, 2008.
- [3] D. S. KORN, H. D. WU. A comprehensive review of microwave system requirements on thin-film ferroelectrics. *Integrated Ferroelectrics* 24 (1-4): S. 215–237, 1999.
- [4] A. B. KOZYREV, O. I. SOLDATENKOV, T. B. SAMOILOVA, A. V. IVANOV, C. H. MUELLER, T. V. RIVKIN, G. A. KOEPF. Response time and power handling capability of tunable microwave devices using ferroelectric films. *Integrated Ferroelectrics* 22 (1-4): S. 849–860, 1998.
- [5] P. SCHEELE, F. GOELDEN, A. GIERE, S. MUELLER, R. JAKOBY. Continuously tunable impedance matching network using ferroelectric varactors. *2005 IEEE MTT-S International Microwave Symposium* S. 603–606, 2005.
- [6] A. TOMBAK. A ferroelectric-capacitor-based tunable matching network for quad-band cellular power amplifiers. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* 55 (2): S. 370–375, 2007.
- [7] A. K. TAGANTSEV, V. O. SHERMAN, K. F. ASTAFIEV, J. VENKATESH, N. SETTER. Ferroelectric materials for microwave tunable applications. *Journal of Electroceramics* 11 (1-2): S. 5–66, 2003.
- [8] O. G. VENDIK. Insertion loss in reflection-type microwave phase shifter based on ferroelectric tunable capacitor. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* 55 (2): S. 425–429, 2007.
- [9] A. TOMBAK, J. P. MARIA, F. T. AYGUAVIVES, Z. JIN, G. T. STAUF, A. I. KINGON, A. MORTAZAWI. Voltage-controlled RF filters employing thin-film barium-strontium-titanate tunable capacitors. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* 51 (2): S. 462–467, 2003.
- [10] I. VENDIK, O. VENDIK, V. PLESKACHEV, M. NIKOŁSKI. Tunable microwave filters using ferroelectric materials. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* 13 (2): S. 716–719, 2003.
- [11] O. AUCIELLO, S. SAHA, D. Y. KAUFMAN, S. K. STREIFFER, W. FAN, B. KABIUS, J. IM, P. BAUMANN. Science and technology of high dielectric constant thin films and materials integration for application to high frequency devices. *Journal of Electroceramics* 12 (1-2): S. 119–131, 2004.
- [12] L. B. KONG, S. LI, T. S. ZHANG, J. W. ZHAI, F. Y. C. BOEY, J. MA. Electrically tunable dielectric materials and strategies to improve their performances. *Progress in Materials Science* 55 (8):

S. 840–893, 2010.

- [13] N. K. PERVEZ, P. J. HANSEN, R. A. YORK. High tunability barium strontium titanate thin films for rf circuit applications. *Applied Physics Letters* 85 (19): S. 4451–4453, 2004.
- [14] R. SCHAFRANEK. Kathodenzerstäubte (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten für steuerbare Mikrowellenkomponenten: Material-, Bauteil- und Grenzflächeneigenschaften. Dissertation, Materials Science, Technische Universität Darmstadt, 2009.
- [15] S. LI. Grenzflächenmodifizierung kathodenzerstäubter (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten. Doktorarbeit, Oberflächenforschung, TU Darmstadt, 2011.
- [16] T. J. M. BAYER. Einfluss injizierter Ladungen auf Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃-Dünnschichten: Elektrische und dielektrische Charakterisierung und Simulation des Ladungstransports. Dissertation, Fachbereich 11, Technische Universität Darmstadt, 2014.
- [17] D. MESCHÉDE, H. VOGEL (Herausgeber). Gerthsen Physik. 24. Auflage. Springer, Heidelberg Dordrecht London New York, 2010.
- [18] W. BORCHARDT-OTT. Kristallographie: Eine Einführung für Naturwissenschaftler. 7. Auflage. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2009.
- [19] K. M. RABE, C. H. AHN, J.-M. TRISCONE, C. E. ASCHERON, W. SKOLAUT (Herausgeber). Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [20] M. E. LINES, A. M. GLASS. Principles and applications of ferroelectrics and related materials. Oxford University Press, 1977.
- [21] R. WASER (Herausgeber). Nanoelectronics and Information Technology: Advanced Electronic Materials and Novel Devices. WILEY-VCH, Weinheim, 2003.
- [22] S. S. GEVORGIAN, E. L. KOLLBERG. Do we really need ferroelectrics in paraelectric phase only in electrically controlled microwave devices? *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* 49 (11): S. 2117–2124, 2001.
- [23] A. K. JONSCHER. Limiting losses in dielectrics. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 8 (3): S. 345–351, 2001.
- [24] S. GEVORGIAN. Ferroelectrics in Microwave Devices, Circuits and Systems. Springer, 2009.
- [25] A. K. TAGANTSEV, V. O. SHERMAN, K. F. ASTAFIEV, J. VENKATESH, N. SETTER. Permittivity, Tunability and Loss in Ferroelectrics for Reconfigurable High Frequency Electronics. Electroceramic-Based MEMS. N. SETTER (Herausgeber), S. 235–324. Springer US, 2005.
- [26] A. K. TAGANTSEV. Effect of a Weak Electric-Field on the Dielectric Loss in Centrally-Symmetric Ferroelectric Substances of the Displacement Type. *Zhurnal Eksperimentalnoi I Teoreticheskoi Fiziki* 77 (5): S. 1893–1904, 1979.
- [27] V. L. GUREVICH, A. K. TAGANTSEV. Intrinsic dielectric loss in crystals. *Advances in Physics* 40 (6): S. 719–767, 1991.

-
- [28] R. STOLEN, D. K. Far-Infrared Lattice Absorption in Alkali Halide Crystals. *Physical Review* 139 (4A): S. 1295–1303, 1965.
- [29] O. G. VENDIK. The damping of the ferroelectric modes in crystals of the SrTiO₃ type. *Soviet Physics-Solid State* 17: S. 1096–1100, 1975.
- [30] S. S. GEVORGIAN, E. F. CARLSSON, S. RUDNER, U. HELMERSSON, E. L. KOLLBERG, E. WIKBORG, O. G. VENDIK. HTS/ferroelectric devices for microwave applications. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* 7 (2): S. 2458–2461, 1997.
- [31] K. F. ASTAFIEV, A. K. TAGANTSEV, N. SETTER. Quasi-Debye microwave loss as an intrinsic limitation of microwave performance of tunable components based on SrTiO₃ and Ba_xSr_{1-x}TiO₃ ferroelectrics. *Journal of Applied Physics* 97 (1): S. 014 106, 2005.
- [32] S. GEVORGIAN, A. VOROBIEV, T. LEWIN. dc field and temperature dependent acoustic resonances in parallel-plate capacitors based on SrTiO₃ and Ba_{0.25}Sr_{0.75}TiO₃ films: Experiment and modeling. *Journal of Applied Physics* 99 (12): S. 124 112, 2006.
- [33] E. R. VON SCHWEIDLER. Studien über die Anomalien im Verhalten der Dielektrika. *Annalen der Physik* 329 (14): S. 711–770, 1907.
- [34] O. AUCIELLO, R. WASER. Science and Technology of Electroceramic Thin Films. Springer, 1995.
- [35] E. SCHLÖMANN. Dielectric Losses in Ionic Crystals with Disordered Charge Distributions. *Physical Review a - General Physics* 135 (2A): S. A413–419, 1964.
- [36] C. HUBERT, J. LEVY, A. C. CARTER, W. CHANG, S. W. KIECHOEFER, J. S. HORWITZ, D. B. CHRISSEY. Confocal scanning optical microscopy of Ba_xSr_{1-x}TiO₃ thin films. *Applied Physics Letters* 71 (23): S. 3353–3355, 1997.
- [37] J. A. BASMAJIAN, R. C. DEVRIES. Phase equilibria in the system BaTiO₃-SrTiO₃. *Journal of the American Ceramic Society* 40 (11): S. 373–376, 1957.
- [38] A. F. HOLLEMAN, E. WIBERG, N. WIBERG (Herausgeber). Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 102. Auflage. Walter de Gruyter Berlin New York, 2007.
- [39] V. M. GOLDSCHMIDT, T. BARTH, G. LUNDE, W. H. ZACHARIASEN. Geochemical distribution law of the elements. VII. Summary of the chemistry of crystals. *Skr. Norske Vidensk. Akad.* 1: S. 1–117, 1926.
- [40] S. SASAKI, C. T. PREWITT, J. D. BASS, W. A. SCHULZE. Orthorhombic perovskite CaTiO₃ and CdTiO₃: structure and space group. *Acta Crystallographica, Section C (Crystal Structure Communications)* C43: S. 1668–1674, 1987.
- [41] O. BOCK, U. MÜLLER. Symmetrieverwandtschaften bei Varianten des Perowskit-Typs. *Acta Crystallographica Section B* 58 (4): S. 594–606, 2002.
- [42] R. D. SHANNON, C. T. PREWITT. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica Section B* 25 (5): S. 925–946, 1969.

- [43] A. SONIN, B. STRUKOW, G. SCHMIDT (Herausgeber). Einführung in die Ferroelektrizität, *Wissenschaftliche Taschenbücher*, Band 140. Akademie-Verlag, Berlin, 1974.
- [44] F. W. LYTLE. X-ray diffractometry of low-temperature phase transformations in Strontium Titanate. *Journal of Applied Physics* 35 (7): S. 2212–2215, 1964.
- [45] H. T. EVANS. An X-ray diffraction study of tetragonal Barium Titanate. *Acta Crystallographica* 14 (10): S. 1019–1026, 1961.
- [46] G. A. SMOLENSKII, V. A. ISUPOV. Segnetoelektricheskie Svoistva Tverdykh Rastvorov Stannata Bariya V Titanate Bariya. *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki* 24 (8): S. 1375–1386, 1954.
- [47] A. D. HILTON, B. W. RICKETTS. Dielectric properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ceramics. *Journal of Physics D-Applied Physics* 29 (5): S. 1321–1325, 1996.
- [48] O. G. VENDIK, S. P. ZUBKO. Ferroelectric phase transition and maximum dielectric permittivity of displacement type ferroelectrics ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$). *Journal of Applied Physics* 88 (9): S. 5343–5350, 2000.
- [49] J. J. ZHANG, J. W. ZHAI, X. J. CHOU, J. SHAO, X. LU, X. YAO. Microwave and infrared dielectric response of tunable $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ceramics. *Acta Materialia* 57 (15): S. 4491–4499, 2009.
- [50] V. V. LEMANOV, E. P. SMIRNOVA, P. P. SYRNIKOV, E. A. TARAKANOV. Phase transitions and glasslike behavior in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$. *Physical Review B* 54 (5): S. 3151–3157, 1996.
- [51] J. H. JEON. Effect of SrTiO_3 concentration and sintering temperature on microstructure and dielectric constant of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$. *Journal of the European Ceramic Society* 24 (6): S. 1045–1048, 2004.
- [52] S. PISKUNOV, E. HEIFETS, R. I. EGLITIS, G. BORSTEL. Bulk properties and electronic structure of SrTiO_3 , BaTiO_3 , PbTiO_3 perovskites: an ab initio HF/DFT study. *Computational Materials Science* 29 (2): S. 165–178, 2004.
- [53] K. VAN BENTHEM, C. ELSASSER, R. H. FRENCH. Bulk electronic structure of SrTiO_3 : Experiment and theory. *Journal of Applied Physics* 90 (12): S. 6156–6164, 2001.
- [54] M. CARDONA. Optical properties and band structure of SrTiO_3 and BaTiO_3 . *Physical Review* 140 (2A): S. A651–A655, 1965.
- [55] S. OHTA, T. NOMURA, H. OHTA, K. KOUMOTO. High-temperature carrier transport and thermoelectric properties of heavily La- or Nb-doped SrTiO_3 single crystals. *Journal of Applied Physics* 97 (3): S. 034 106, 2005.
- [56] W. HOFMAN, S. HOFFMANN, R. WASER. Dopant influence on dielectric losses, leakage behaviour, and resistance degradation of SrTiO_3 thin films. *Thin Solid Films* 305 (1-2): S. 66–73, 1997.
- [57] F. STEMME, H. GESSWEIN, M. D. DRAHUS, B. HOLLANDER, C. AZUCENA, J. R. BINDER, R. A. EICHEL, J. HAUSSELT, M. BRUNS. Characterization of non-stoichiometric co-sputtered $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ thin films for tunable passive microwave applications. *Ana-*

lytical and Bioanalytical Chemistry 403 (3): S. 643–650, 2012.

- [58] F. STEMME, M. BRUNS, H. GESSWEIN, M. SCHROEDER, M. SAZEGAR, M. D. DRAHUS, R. A. EICHEL, F. PAUL, J. HAUSSELT, J. R. BINDER. Effects of thermal processing and iron doping in co-sputtered barium strontium titanate thin films. *Journal of Materials Science* 47 (19): S. 6929–6938, 2012.
- [59] S. SAHA, S. B. KRUPANIDHI. Transient analysis in Al-doped barium strontium titanate thin films grown by pulsed laser deposition. *Journal of Applied Physics* 90 (3): S. 1250–1254, 2001.
- [60] T. M. SHAW, Z. SUO, M. HUANG, E. LINIGER, R. B. LAIBOWITZ, J. D. BANIECKI. The effect of stress on the dielectric properties of barium strontium titanate thin films. *Applied Physics Letters* 75 (14): S. 2129–2131, 1999.
- [61] L. J. SINNAMON, R. M. BOWMAN, J. M. GREGG. Investigation of dead-layer thickness in SrRuO₃/Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃/Au thin-film capacitors. *Applied Physics Letters* 78 (12): S. 1724–1726, 2001.
- [62] L. J. SINNAMON, M. M. SAAD, R. M. BOWMAN, J. M. GREGG. Exploring grain size as a cause for “dead-layer” effects in thin film capacitors. *Applied Physics Letters* 81 (4): S. 703–705, 2002.
- [63] U. ELLERKMANN, R. LIEDTKE, U. BOETTGER, R. WASER. Interface-related thickness dependence of the tunability in BaSrTiO₃ thin films. *Applied Physics Letters* 85 (20): S. 4708–4710, 2004.
- [64] S. K. STREIFFER, C. BASCERI, C. B. PARKER, S. E. LASH, A. I. KINGON. Ferroelectricity in thin films: The dielectric response of fiber-textured (Ba_xSr_{1-x})Ti_{1+y}O_{3+z} thin films grown by chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics* 86 (8): S. 4565–4575, 1999.
- [65] C. BASCERI, S. K. STREIFFER, A. I. KINGON, R. WASER. The dielectric response as a function of temperature and film thickness of fiber-textured (Ba,Sr)TiO₃ thin films grown by chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics* 82 (5): S. 2497–2504, 1997.
- [66] N. A. PERTSEV, A. G. ZEMBILGOTOV, S. HOFFMANN, R. WASER, A. K. TAGANTSEV. Ferroelectric thin films grown on tensile substrates: Renormalization of the Curie-Weiss law and apparent absence of ferroelectricity. *Journal of Applied Physics* 85 (3): S. 1698–1701, 1999.
- [67] W. T. CHANG, J. S. HORWITZ, A. C. CARTER, J. M. POND, S. W. KIRCHOEFER, C. M. GILMORE, D. B. CHRISEY. The effect of annealing on the microwave properties of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ thin films. *Applied Physics Letters* 74 (7): S. 1033–1035, 1999.
- [68] J. HORWITZ, W. CHANG, W. KIM, S. QADRI, J. POND, S. KIRCHOEFER, D. CHRISEY. The Effect of Stress on the Microwave Dielectric Properties of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ Thin Films. *Journal of Electroceramics* 4 (2-3): S. 357–363, 2000.
- [69] W. J. LEE, H. G. KIM, S. G. YOON. Microstructure dependence of electrical properties of (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ thin films deposited on Pt/SiO₂/Si. *Journal of Applied Physics* 80 (10): S.

5891–5894, 1996.

- [70] C. ZHOU, D. M. NEWNS. Intrinsic dead layer effect and the performance of ferroelectric thin film capacitors. *Journal of Applied Physics* 82 (6): S. 3081–3088, 1997.
- [71] K. NATORI, D. OTANI, N. SANO. Thickness dependence of the effective dielectric constant in a thin film capacitor. *Applied Physics Letters* 73 (5): S. 632–634, 1999.
- [72] A. A. SIRENKO, C. BERNHARD, A. GOLNIK, A. M. CLARK, J. HAO, W. SI, X. X. XI. Soft-mode hardening in SrTiO₃ thin films. *Nature* 404 (6776): S. 373–376, 2000.
- [73] M. STENDEL, N. A. SPALDIN. Origin of the dielectric dead layer in nanoscale capacitors. *Nature* 443 (7112): S. 679–682, 2006.
- [74] M. M. SAAD, P. BAXTER, R. M. BOWMAN, J. M. GREGG, F. D. MORRISON, J. F. SCOTT. Intrinsic dielectric response in ferroelectric nano-capacitors. *Journal of Physics-Condensed Matter* 16 (41): S. L451–L456, 2004.
- [75] R. H. LYDDANE, R. G. SACHS, E. TELLER. On the Polar Vibrations of Alkali Halides. *Physical Review* 59 (8): S. 673–676, 1941.
- [76] I. A. AKIMOV, A. A. SIRENKO, A. M. CLARK, J. H. HAO, X. X. XI. Electric-Field-Induced Soft-Mode Hardening in SrTiO₃ Films. *Physical Review Letters* 84 (20): S. 4625–4628, 2000.
- [77] P. A. FLEURY, J. M. WORLOCK. Electric-Field-Induced Raman Scattering in SrTiO₃ and KTaO₃. *Physical Review* 174 (2): S. 613–623, 1968.
- [78] J. M. WORLOCK, P. A. FLEURY. Electric Field Dependence of Optical-Phonon Frequencies. *Physical Review Letters* 19 (20): S. 1176–1179, 1967.
- [79] R. SCHAFFRANEK, S. PAYAN, M. MAGLIONE, A. KLEIN. Barrier height at (Ba,Sr)TiO₃/Pt interfaces studied by photoemission. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 77 (19): S. 195310, 2008.
- [80] J. D. BANIECKI, R. B. LAIBOWITZ, T. M. SHAW, P. R. DUNCOMBE, D. A. NEUMAYER, D. E. KOTECKI, H. SHEN, Q. Y. MA. Dielectric relaxation of Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ thin films from 1 MHz to 20 GHz. *Applied Physics Letters* 72 (4): S. 498–500, 1998.
- [81] A. TOMBAK, J. P. MARIA, F. AYGUAVIVES, Z. JIN, G. T. STAUF, A. I. KINGON, A. MORTAZAWI. Tunable barium strontium titanate thin film capacitors for RF and microwave applications. *IEEE Microwave and Wireless Components Letters* 12 (1): S. 3–5, 2002.
- [82] I. B. VENDIK, O. G. VENDIK, E. L. KOLLBERG. Commutation quality factor of two-state switchable devices. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* 48 (5): S. 802–808, 2000.
- [83] S. YAMAMICHI, H. YABUTA, T. SAKUMA, Y. MIYASAKA. (Ba+Sr)/Ti ratio dependence of the dielectric-properties for (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ thin films prepared by ion-beam sputtering. *Applied Physics Letters* 64 (13): S. 1644–1646, 1994.

-
- [84] T. KAWAHARA, M. YAMAMUKA, T. MAKITA, J. NAKA, A. YUUKI, N. MIKAMI, K. ONO. Step Coverage and Electrical Properties of (Ba,Sr)TiO₃ Films Prepared by Liquid Source Chemical Vapor Deposition Using TiO(DPM)₂. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* 33 (9B): S. 5129–5134, 1994.
- [85] P. C. VANBUSKIRK, J. F. ROEDER, S. BILODEAU. Manufacturing of perovskite thin films using liquid delivery MOCVD. *Integrated Ferroelectrics* 10 (1-4): S. 9–22, 1995.
- [86] R. K. SHARMA, N. H. CHAN, D. M. SMYTH. Solubility of TiO₂ in BaTiO₃. *Journal of the American Ceramic Society* 64 (8): S. 448–451, 1981.
- [87] S. WITEK, D. M. SMYTH, H. PICKUP. Variability of the Sr/Ti ratio in SrTiO₃. *Journal of the American Ceramic Society* 67 (5): S. 372–375, 1984.
- [88] E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS, H. F. MCMURDIE. Phase diagrams for ceramists. The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1964.
- [89] S. N. RUDDLESDEN, P. POPPER. The compound Sr₃Ti₂O₇ and its structure. *Acta Crystallographica* 11 (1): S. 54–55, 1958.
- [90] D. E. RASE, R. ROY. Phase equilibria in the system BaO-TiO₂. *Journal of the American Ceramic Society* 38 (3): S. 102–113, 1955.
- [91] B. H. PARK, Q. X. JIA. Enhanced dielectric properties of (Ba,Sr)TiO₃ thin films applicable to tunable microwave devices. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* 41 (11B): S. 7222–7225, 2002.
- [92] T. OHNISHI, M. LIPPMAA, T. YAMAMOTO, S. MEGURO, H. KOINUMA. Improved stoichiometry and misfit control in perovskite thin film formation at a critical fluence by pulsed laser deposition. *Applied Physics Letters* 87 (24): S. 241 919, 2005.
- [93] S. WICKLEIN, A. SAMBRI, S. AMORUSO, X. WANG, R. BRUZZESE, A. KOEHL, R. DITTMANN. Pulsed laser ablation of complex oxides: The role of congruent ablation and preferential scattering for the film stoichiometry. *Applied Physics Letters* 101 (13): S. 131 601, 2012.
- [94] E. BRECKENFELD, R. WILSON, J. KARTHIK, A. R. DAMODARAN, D. G. CAHILL, L. W. MARTIN. Effect of Growth Induced (Non)Stoichiometry on the Structure, Dielectric Response, and Thermal Conductivity of SrTiO₃ Thin Films. *Chemistry of Materials* 24 (2): S. 331–337, 2012.
- [95] D. J. KEEBLE, S. WICKLEIN, L. JIN, C. L. JIA, W. EGGER, R. DITTMANN. Nonstoichiometry accommodation in SrTiO₃ thin films studied by positron annihilation and electron microscopy. *Physical Review B* 87 (19): S. 195 409, 2013.
- [96] S. STEMMER, S. STREIFFER, N. BROWNING, A. KINGON. Accommodation of nonstoichiometry in (100) fiber-textured (Ba_xSr_{1-x})Ti_{1-y}O_{3+z} thin films grown by chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters* 74 (17): S. 2432–2434, 1999.
- [97] I. LEVIN, R. D. LEAPMAN, D. L. KAISER. Microstructure and chemistry of nonstoichiometric (Ba,Sr)TiO₃ thin films deposited by metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Materials Research* 15 (7): S. 1433–1436, 2000.

- [98] S. REGNERY, Y. DING, P. EHRHART, C. L. JIA, K. SZOT, R. THOMAS, R. WASER. Metal-organic chemical-vapor deposition of (Ba,Sr)TiO₃: Nucleation and growth on Pt-(111). *Journal of Applied Physics* 98 (8): S. 084 904, 2005.
- [99] C. M. BROOKS, L. F. KOURKOUTIS, T. HEEG, J. SCHUBERT, D. A. MULLER, D. G. SCHLOM. Growth of homoepitaxial SrTiO₃ thin films by molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters* 94 (16): S. 162 905, 2009.
- [100] B. JALAN, R. ENGEL-HERBERT, N. J. WRIGHT, S. STEMMER. Growth of high-quality SrTiO₃ films using a hybrid molecular beam epitaxy approach. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 27 (3): S. 461–464, 2009.
- [101] E. A. FARDIN, A. S. HOLLAND, K. GHORBANI, P. REICHART. Enhanced tunability of magnetron sputtered Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ thin films on c-plane sapphire substrates. *Applied Physics Letters* 89 (2): S. 022 901, 2006.
- [102] W. Y. PARK, K. H. AHN, C. S. HWANG. Effects of in-plane compressive stress on electrical properties of (Ba,Sr)TiO₃ thin film capacitors prepared by on- and off-axis rf magnetron sputtering. *Applied Physics Letters* 83 (21): S. 4387–4389, 2003.
- [103] X. WANG, U. HELMERSSON, L. D. MADSEN, I. P. IVANOV, P. MUNGER, S. RUDNER, B. HJORVARSSON, J. E. SUNDGREN. Composition, structure, and dielectric tunability of epitaxial SrTiO₃ thin films grown by radio frequency magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* 17 (2): S. 564–570, 1999.
- [104] J. IM, O. AUCIELLO, P. K. BAUMANN, S. K. STREIFFER, D. Y. KAUFMAN, A. R. KRAUSS. Composition-control of magnetron-sputter-deposited (Ba_xSr_{1-x})Ti_{1+y}O_{3+z} thin films for voltage tunable devices. *Applied Physics Letters* 76 (5): S. 625–627, 2000.
- [105] E. ALEMA, A. REINHOLZ, K. POKHODNYA. Stoichiometry and phase purity control of radio frequency magnetron sputter deposited Ba_{0.45}Sr_{0.55}TiO₃ thin films for tunable devices. *Journal of Applied Physics* 114 (17): S. 174 104, 2013.
- [106] H. L. SKRIVER, N. M. ROSENGAARD. Surface-energy and work function of elemental metals. *Physical Review B* 46 (11): S. 7157–7168, 1992.
- [107] R. SCHAFRANEK, A. KLEIN. In-situ photoemission study of the contact formation of (Ba,Sr)TiO₃ with Cu and Au. *Solid State Ionics* 177: S. 1659–1664, 2006.
- [108] A. KLEIN. Energy band alignment at interfaces of semiconducting oxides: A review of experimental determination using photoelectron spectroscopy and comparison with theoretical predictions by the electron affinity rule, charge neutrality levels, and the common anion rule. *Thin Solid Films* 520 (10): S. 3721–3728, 2012.
- [109] P. D. HREN, S. H. ROU, H. N. AL-SHAREEF, M. S. AMEEN, O. AUCIELLO. Bottom electrodes for integrated Pb(Zr,Ti)O₃ films. *Integrated Ferroelectrics* 2 (1-4): S. 311–325, 1992.
- [110] H. N. AL-SHAREEF, K. D. GIFFORD, S. H. ROU, P. D. HREN, O. AUCIELLO, A. I. KINGON. Electrodes for ferroelectric thin films. *Integrated Ferroelectrics* 3 (4): S. 321–332, 1993.

- [111] Y. CHUL CHOI, B. SOO LEE. Bottom electrode dependence of the properties of (Ba,Sr)TiO₃ thin film capacitors. *Materials Chemistry and Physics* 61 (2): S. 124–129, 1999.
- [112] D. B. POKER, C. E. KLABUNDE. Temperature-dependence of electrical resistivity of Vanadium, Platinum, and Copper. *Physical Review B* 26 (12): S. 7012–7014, 1982.
- [113] D. C. DUBE, J. BABOROWSKI, P. MURALT, N. SETTER. The effect of bottom electrode on the performance of thin film based capacitors in the gigahertz region. *Applied Physics Letters* 74 (23): S. 3546–3548, 1999.
- [114] P. G. LAM, Z. P. FENG, V. HARIDASAN, A. I. KINGON, M. B. STEER, J. P. MARIA. The Impact of Metallization Thickness and Geometry for X-Band Tunable Microwave Filters. *IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control* 56 (5): S. 906–911, 2009.
- [115] W. W. JUNG, S. K. CHOI, S. Y. KWEON, S. J. YEOM. Platinum(100) hillock growth in a Pt/Ti electrode stack for ferroelectric random access memory. *Applied Physics Letters* 83 (11): S. 2160–2162, 2003.
- [116] M. YAMAGUCHI, A. YAMAMOTO, Y. MASUDA. Thermal stability of platinum bottom electrode for bismuth titanate thin films. *Integrated Ferroelectrics* 79: S. 235–243, 2006.
- [117] R. YORK. Tunable dielectrics for RF circuits. Multifunctional Adaptive Microwave Circuits and Systems. W. STEER, M. ; PALMER (Herausgeber), S. 159–207. Scitech Publishing, Raleigh, 2009.
- [118] A. VOROBIEV, J. BERGE, S. GEVORGIAN. Thin film Ba_{0.25}Sr_{0.75}TiO₃ varactors on Au bottom electrode for microwave applications. *Proceedings of the Proceedings of the 36th European Microwave Conference*, S. 839–842. Ieee, Manchester, UK, 2006.
- [119] J. P. MARIA, B. A. BOYETTE, A. I. KINGON, C. RAGAGLIA, G. STAUF. Low loss tungsten-based electrode technology for microwave frequency BST varactors. *Journal of Electroceramics* 14 (1): S. 75–81, 2005.
- [120] T. RIEKKINEN, J. MOLARIUS, M. YLILAMMI. Electrode metallization for high permittivity oxide RF thin film capacitors. *Journal of the European Ceramic Society* 27 (8-9): S. 2983–2987, 2007.
- [121] D. RAFAJA, J. KUB, D. SIMEK, J. LINDNER, J. PETZELT. Microstructure of Ba_xSr_{1-x}TiO₃ thin films grown on sapphire substrates. *Thin Solid Films* 422 (1-2): S. 8–13, 2002.
- [122] D. M. POTREPKA, S. HIRSCH, M. W. COLE, W. D. NOTHWANG, S. ZHONG, S. P. ALPAY. Effect of strain on tunability in Ba_{0.60}Sr_{0.40}TiO₃ thin films on Pt-Si substrates. *Journal of Applied Physics* 99 (1): S. 014 108, 2006.
- [123] T. YAMADA. Structural and dielectric properties of epitaxial (Ba,Sr)TiO₃ films on c-Al₂O₃ with ultra-thin TiN sacrificial template. *Journal of the Ceramic Society of Japan* 119 (1388): S. 261–265, 2011.
- [124] F. C. NIX, D. MACNAIR. The Thermal Expansion of Pure Metals. II: Molybdenum, Palladium, Silver, Tantalum, Tungsten, Platinum, and Lead. *Physical Review* 61 (1-2): S. 74–78, 1942.

-
- [125] C. HO, R. TAYLOR. Thermal Expansion of Solids. ASM International, 1998.
- [126] Y. OKADA, Y. TOKUMARU. Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of Silicon between 300 K and 1500 K. *Journal of Applied Physics* 56 (2): S. 314–320, 1984.
- [127] K. WASA, S. HAYAKAWA (Herausgeber). Handbook of Sputter Deposition Technology: Principles, Technology and Applications. Noyes Publications, Westwood, New Jersey, 1992.
- [128] M. OHRING. The Materials Science of Thin Films. 2nd Edition. Auflage. Academic Press, San Diego, 2001.
- [129] S. IDO, K. NAKAMURA. Computational simulations on electron orbits in magnetron sputtering plasmas. *Vacuum* 47 (6-8): S. 1035–1038, 1996.
- [130] K. SCHADE, G. SUCHANECK, H. J. TILLER. Plasma Technik: Anwendung in der Elektronik. Verlag Technik, Berlin, 1990.
- [131] S. HÜFNER. Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications. 3. Auflage. Springer, Berlin Heidelberg, 2010.
- [132] G. FRIEDBACHER, H. BUBERT (Herausgeber). Surface and Thin Film Analysis: A Compendium of Principles, Instrumentation, and Applications. 2. Auflage. Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [133] A. KLEIN, T. MAYER, A. THISSEN, W. JAEGERMANN. Photoelectron Spectroscopy in Materials Science and Physical Chemistry: Analysis of Composition, Chemical Bonding and Electronic Structure of Surfaces and Interfaces. *Bunsenmagazin* 10 (4): S. 124–139, 2008.
- [134] A. EINSTEIN. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik* 17: S. 132, 1905.
- [135] K. SIEGBAHN, K. EDVARSON. β -ray spectroscopy in the precision range of $1:10^5$. *Nuclear Physics* 1 (3): S. 137–159, 1956.
- [136] J. MOULDER, W. STICKLE, P. SOBOL, K. BOMBEN. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Physical Electronics, Inc., Eden Prairie, 1995.
- [137] P. A. W. VAN DER HEIDE. Surface core level shifts in photo-electron spectra from the Ca, Sr and Ba titanates. *Surface Science* 490 (3): S. L619–L626, 2001.
- [138] M. CARDONA, L. LEY (Herausgeber). Photoemission in Solids Vol. I & II. Springer Verlag, Berlin, 1978, 1979.
- [139] L. SPIESS, G. TEICHERT, R. SCHWARZER, H. BEHNKEN, C. GENZEL. Moderne Röntgenbeugung. 2. Auflage. Auflage. Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 2009.
- [140] M. BIRKHOFF. Thin film analysis by X-ray scattering. Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [141] B. FULTZ, J. M. HOWE. Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials. 4. Auflage. Springer, Berlin Heidelberg, 2013.

-
- [142] H. SAWADA, N. SHIMURA, F. HOSOKAWA, N. SHIBATA, Y. IKUHARA. Resolving 45 pm-separated Si-Si atomic columns with an aberration-corrected STEM. *Microscopy* 64 (3): S. 213–217, 2015.
- [143] J. THOMAS, T. GEMMING. Analytische Transmissionselektronenmikroskopie. 4. Auflage. Springer, Berlin Heidelberg, 2013.
- [144] E. MEYER, H. J. HUG, R. BENNEWITZ. Scanning Probe Microscopy - The lab on a tip. 1st Edition. Auflage. Springer, Heidelberg, 2004.
- [145] G. BINNIG, C. F. QUATE, C. GERBER. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters* 56 (9): S. 930–933, 1986.
- [146] Q. ZHONG, D. INNISS, K. KJOLLER, V. B. ELINGS. Fractured Polymer Silica Fiber Surface Studied by Tapping Mode Atomic-Force Microscopy. *Surface Science* 290 (1-2): S. L688–L692, 1993.
- [147] P. W. ATKINS, A. D. WILSON. Ellipsometry and Theory of Photon Scattering from Surfaces. *Surface Science* 22 (2): S. 433–458, 1970.
- [148] J. R. MACDONALD. Impedance spectroscopy. *Annals of Biomedical Engineering* 20 (3): S. 289–305, 1992.
- [149] I. AGILENT TECHNOLOGIES (Herausgeber). Impedance Measurement Handbook – A guide to measurement technology and techniques. 4. Auflage. Agilent Technologies, Inc., USA, 2009.
- [150] E. BARSOUKOV, J. R. MACDONALD (Herausgeber). Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications. 2. Auflage. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005.
- [151] I. AGILENT TECHNOLOGIES (Herausgeber). Agilent 4294A Precision Impedance Analyzer - Service Manual, Manufacturing No. 04294-90110, Manual Change 2009. 3. Auflage. Agilent Technologies, Inc., USA, 2007.
- [152] D. ENSLING, A. THISSEN, Y. GASSENBAUER, A. KLEIN, W. JAEGERMANN. In-situ preparation and analysis functional oxides. *Advanced Engineering Materials* 7 (10): S. 945–949, 2005.
- [153] F. SÄUBERLICH. Oberflächen und Grenzflächen polykristalliner kathodenzerstäubter Zinkoxid-Dünnschichten. Dissertation, Fachbereich 11, Technische Universität Darmstadt, 2006.
- [154] PHYSICALELECTRONICS (Herausgeber). Technician's Model 10-360 Precision Energy Analyzer Component Manual, Band 647281 Rev. A. Physical Electronics, Inc., 2000.
- [155] S. TOUGAARD. Universality Classes of Inelastic Electron Scattering Cross-sections. *Surface and Interface Analysis* 25 (3): S. 137–154, 1997.
- [156] S. A. CHAMBERS, T. DROUBAY, T. C. KASPAR, M. GUTOWSKI, M. VAN SCHILFGAARDE. Accurate valence band maximum determination for SrTiO₃(001). *Surface Science* 554 (2-3): S. 81–89, 2004.

-
- [157] S. LUCATO. Lince Software V 2.4.2.1. *TU Darmstadt, Materialwissenschaft, Fachgebiet NAW*, 1998.
- [158] T. THUNDAT, R. J. WARMACK, G. Y. CHEN, D. P. ALLISON. Thermal and ambient-induced deflections of scanning microscope cantilevers. *Applied Physics Letters* 64 (21): S. 2894–2896, 1994.
- [159] H. BERGER. Study of the $K\alpha$ emission spectrum of Copper. *X-Ray Spectrometry* 15 (4): S. 241–243, 1986.
- [160] S. Y. KWEON, S. K. CHOI, S. J. YEOM, J. S. ROH. Platinum hillocks in Pt/Ti film stacks deposited on thermally oxidized Si substrate. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* 40 (10): S. 5850–5855, 2001.
- [161] W. B. PENNEBAK. Hillock growth and stress relief in sputtered Au films. *Journal of Applied Physics* 40 (1): S. 394–400, 1969.
- [162] C. J. SANTORO. Thermal cycling and surface reconstruction in aluminum thin films. *Journal of the Electrochemical Society* 116 (3): S. 361–364, 1969.
- [163] M. RONAY, C. F. ALIOTTA. Hillock formation in lead films by grain boundary sliding. *Philosophical Magazine A (Physics of Condensed Matter, Defects and Mechanical Properties)* 42 (2): S. 161–184, 1980.
- [164] J. Y. KIM, R. E. HUMMEL. Hole and hillock formation in gold metallizations at elevated temperatures deposited on titanium, vanadium, and other barrier layers. *Physica Status Solidi A* 122 (1): S. 255–273, 1990.
- [165] W. D. NIX. Mechanical-Properties of Thin-Films. *Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science* 20 (11): S. 2217–2245, 1989.
- [166] B. M. LAIRSON, M. R. VISOKAY, R. SINCLAIR, S. HAGSTROM, B. M. CLEMENS. Epitaxial Pt(001), Pt(110), and Pt(111) films on MgO(001), MgO(110), MgO(111), and Al₂O₃(0001). *Applied Physics Letters* 61 (12): S. 1390–1392, 1992.
- [167] R. F. C. FARROW, G. R. HARP, R. F. MARKS, T. A. RABEDEAU, M. F. TONEY, D. WELLER, S. S. P. PARKIN. Epitaxial growth of Pt on basal-plane sapphire - a seed film for artificially layered magnetic metal structures. *Journal of Crystal Growth* 133 (1-2): S. 47–58, 1993.
- [168] G. R. HARP, S. S. P. PARKIN. Seeded epitaxy of metals by sputter deposition. *Applied Physics Letters* 65 (24): S. 3063–3065, 1994.
- [169] J. G. ZHU, D. Q. XIAO, W. ZHANG, J. M. ZHU, Z. H. QIAN. Epitaxial or high-oriented Platinum thin-films grown on various substrates by the RF magnetron sputtering technique. *Physica Status Solidi a-Applied Research* 139 (1): S. K17–K20, 1993.
- [170] G. CUI, P. C. V. BUSKIRK, J. ZHANG, C. P. BEETZ, J. STEINBECK, Z. L. WANG, J. BENTLEY. Epitaxial Growth of Pt(001) Thin Films on MgO(001) Under Oxidizing Conditions. *MRS Online Proceedings Library Archive* 310: S. null–null, 1993.

-
- [171] W. J. LEE, Y. M. KIM, H. G. KIM. Pt-base electrodes and effects on phase formations and electrical properties of high-dielectric thin films. *Thin Solid Films* 269 (1-2): S. 75–79, 1995.
- [172] J. F. M. CILLESSEN, R. M. WOLF, D. M. DELEEUW. Pulsed laser deposition of heteroepitaxial thin Pt films on MgO(100). *Thin Solid Films* 226 (1): S. 53–58, 1993.
- [173] P. C. MCINTYRE, C. J. MAGGIORE, M. NASTASI. Orientation selection in thin Platinum films on (001) MgO. *Journal of Applied Physics* 77 (12): S. 6201–6204, 1995.
- [174] M. HECQ, A. HECQ. Oxygen induced preferred orientation of DC sputtered Platinum. *Journal of Vacuum Science & Technology* 18 (2): S. 219–222, 1981.
- [175] J. NARAYAN, P. TIWARI, K. JAGANNADHAM, O. W. HOLLAND. Formation of epitaxial and textured Platinum films on ceramics (100) MgO single crystals by pulsed laser deposition. *Applied Physics Letters* 64 (16): S. 2093–2095, 1994.
- [176] H. ZHOU, P. WOCHNER, A. SCHOPS, T. WAGNER. Investigation of platinum films grown on sapphire (0001) by molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth* 234 (2-3): S. 561–568, 2002.
- [177] H. WINDISCHMANN. Intrinsic stress in sputter-deposited thin films. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 17 (6): S. 547–596, 1992.
- [178] D. W. HOFFMAN, J. A. THORNTON. Internal stresses in Cr, Mo, Ta, and Pt films deposited by sputtering from a planar magnetron source. *Journal of Vacuum Science & Technology* 20 (3): S. 355–358, 1982.
- [179] V. JOHANEK, M. VACLAVU, I. MATOLINOVA, I. KHALAKHAN, S. HAVIAR, V. MATOLIN. High low-temperature CO oxidation activity of platinum oxide prepared by magnetron sputtering. *Applied Surface Science* 345: S. 319–328, 2015.
- [180] M. V. HOHMANN, A. WACHAU, A. KLEIN. In situ Hall effect and conductivity measurements of ITO thin films. *Solid State Ionics* 262: S. 636–639, 2014.
- [181] D. R. FLYNN, M. E. O'HAGAN. Measurements of thermal conductivity and electrical resistivity of Platinum from 100 to 900 °C. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section C-Engineering and Instrumentation* C 71 (4): S. 255–284, 1967.
- [182] M. H. KIM, T. S. PARK, E. YOON, D. S. LEE, D. Y. PARK, H. J. WOO, D. I. CHUN, J. W. HA. Changes in preferred orientation of Pt thin films deposited by dc magnetron sputtering using Ar/O₂ gas mixtures. *Journal of Materials Research* 14 (4): S. 1255–1260, 1999.
- [183] N. NAKAMURA, Y. KAKE, H. OGI, M. HIRAO. Strong strain-dependent elastic stiffness in ultra-thin Pt films on MgO. *Journal of Applied Physics* 108 (4): S. 4, 2010.
- [184] Y. TAKAI, M. SATO. Epitaxial growth of platinum thin films on (100) MgO by pulsed laser deposition. *Superconductor Science & Technology* 12 (8): S. 486–490, 1999.

- [185] T. HORIKAWA, N. MIKAMI, T. MAKITA, J. TANIMURA, M. KATAOKA, K. SATO, M. NUNOSHITA. Dielectric properties of (Ba,Sr)TiO₃ thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* 32 (9B): S. 4126–4130, 1993.
- [186] S. D. EKPE, L. W. BEZUIDENHOUT, S. K. DEW. Deposition rate model of magnetron sputtered particles. *Thin Solid Films* 474 (1-2): S. 330–336, 2005.
- [187] Y. YANO, K. IJIMA, Y. DAITOH, T. TERASHIMA, Y. BANDO, Y. WATANABE, H. KASATANI, H. TERAUCHI. Epitaxial growth and dielectric properties of BaTiO₃ films on Pt electrodes by reactive evaporation. *Journal of Applied Physics* 76 (12): S. 7833–7838, 1994.
- [188] R. SCHAFRANEK, A. GIÈRE, A. G. BALOGH, T. ENZ, Y. L. ZHENG, P. SCHEELE, R. JAKOBY, A. KLEIN. Influence of sputter deposition parameters on the properties of tunable barium strontium titanate thin films for microwave applications. *Journal of the European Ceramic Society* 29 (8): S. 1433–1442, 2009.
- [189] D. A. FREEDMAN, D. ROUNDY, T. A. ARIAS. Elastic effects of vacancies in strontium titanate: Short- and long-range strain fields, elastic dipole tensors, and chemical strain. *Physical Review B* 80 (6): S. 064 108, 2009.
- [190] T. OHNISHI, K. SHIBUYA, T. YAMAMOTO, M. LIPPMAA. Defects and transport in complex oxide thin films. *Journal of Applied Physics* 103 (10): S. 103 703, 2008.
- [191] L. RYEN, E. OLSSON, L. D. MADSEN, X. WANG, C. N. L. EDVARDSSON, S. N. JACOBSEN, U. HELMERSSON, S. RUDNER, L. D. WERNLUND. Microstructure and microwave dielectric properties of epitaxial SrTiO₃ films on LaAlO₃ substrates. *Journal of Applied Physics* 83 (9): S. 4884–4890, 1998.
- [192] P. RUNDQVIST, T. LILJENFORS, A. VOROBIEV, E. OLSSON, S. GEVORGIAN. The effect of SiO₂, Pt, and Pt/Au templates on the microstructure and permittivity of Ba_xSr_{1-x}TiO₃ films. *Journal of Applied Physics* 100 (11): S. 114 116, 2006.
- [193] A. A. SAIF, Z. A. Z. JAMAL, P. POOPALAN. Influence of the Grain Size on the Conduction Mechanism of Barium Strontium Titanate Thin Films. *Zeitschrift Fur Naturforschung Section a-a Journal of Physical Sciences* 66 (12): S. 784–790, 2011.
- [194] L. CURECHERIU, M. T. BUSCAGLIA, V. BUSCAGLIA, Z. ZHAO, L. MITOSERIU. Grain size effect on the nonlinear dielectric properties of barium titanate ceramics. *Applied Physics Letters* 97 (24): S. 3, 2010.
- [195] T. KUROIWA, Y. TSUNEMINE, T. HORIKAWA, T. MAKITA, J. TANIMURA, N. MIKAMI, K. SATO. Dielectric properties of (Ba_xSr_{1-x})TiO₃ thin films prepared by RF magnetron sputtering for dynamic random access memory application. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* 33 (9B): S. 5187–5191, 1994.
- [196] W. J. LEE, I. K. PARK, G. E. JANG, H. G. KIM. Electrical properties and crystal structure of (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ thin films prepared on Pt/SiO₂/Si by RF magnetron sputtering. *Japanese*

Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers 34 (1): S. 196–199, 1995.

- [197] A. HAMERICH, R. WUNDERLICH, J. MULLER. Modeling of deposition and resputtering rate profiles in planar face-to-face sputtering systems. *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* 12 (5): S. 2873–2878, 1994.
- [198] A. KUMAR, S. G. MANAVALAN, V. GURUMURTHY, S. JEEDIGUNTA, T. WELLER. Dielectric and structural properties of pulsed laser deposited and sputtered barium strontium titanate thin films. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* 139 (2-3): S. 177–185, 2007.
- [199] R. RESHMI, M. K. JAYARAJ, M. T. SEBASTIAN. Influence of Oxygen to Argon Ratio on the Properties of RF Magnetron Sputtered Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ Thin Films. *Journal of the Electrochemical Society* 158 (5): S. G124–G127, 2011.
- [200] M. S. TSAI, S. C. SUN, T. Y. TSENG. Effect of oxygen to argon ratio on properties of (Ba,Sr)TiO₃ thin films prepared by radio-frequency magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics* 82 (7): S. 3482–3487, 1997.
- [201] L. H. YANG, G. S. WANG, X. L. DONG, D. REMIENS. Perfectly (001)- and (111)-Oriented (Ba,Sr)TiO₃ Thin Films Sputtered on Pt/TiO_x/SiO₂/Si Without Buffer Layers. *Journal of the American Ceramic Society* 93 (2): S. 350–352, 2010.
- [202] R. B. ZHANG, C. S. YANG, G. P. DING. The effects of oxygen partial pressure on BST thin films deposited on multilayered bottom electrodes. *Materials Letters* 59 (14-15): S. 1741–1744, 2005.
- [203] D. BRIGGS, P. SEAH. *Practical Surface Analysis: Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*, Band 2nd Edition. Wiley, 1990.
- [204] A. KLEIN. Interface Properties of Dielectric Oxides. *Journal of the American Ceramic Society* 99 (2): S. 369–387, 2016.
- [205] M. W. COLE, C. HUBBARD, E. NGO, M. ERVIN, M. WOOD, R. G. GEYER. Structure-property relationships in pure and acceptor-doped Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ thin films for tunable microwave device applications. *Journal of Applied Physics* 92 (1): S. 475–483, 2002.
- [206] M. JAIN, S. B. MAJUMDER, R. S. KATIYAR, F. A. MIRANDA, F. W. VAN KEULS. Improvement in electrical characteristics of graded manganese doped barium strontium titanate thin films. *Applied Physics Letters* 82 (12): S. 1911–1913, 2003.
- [207] Y. H. FAN, S. H. YU, R. SUN, L. LI, Y. S. YIN, K. W. WONG, R. X. DU. Microstructure and electrical properties of Mn-doped barium strontium titanate thin films prepared on copper foils. *Applied Surface Science* 256 (22): S. 6531–6535, 2010.
- [208] X. H. SUN, B. L. ZHU, T. LIU, M. Y. LI, X. Z. ZHAO, D. Y. WANG, C. L. SUN, H. L. W. CHAN. Dielectric and tunable properties of K-doped Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ thin films fabricated by sol-gel method. *Journal of Applied Physics* 99 (8): S. 084 103, 2006.

- [209] T. TUBCHAREON, S. SOISUWAN, S. RATANATHAMMAPHAN, P. PRASERTHDAM. Effect of Na-, K-, Mg-, and Ga dopants in A/B-sites on the optical band gap and photoluminescence behavior of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ powders. *Journal of Luminescence* 142: S. 75–80, 2013.
- [210] I. SAFI. Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: A review. *Surface & Coatings Technology* 127 (2-3): S. 203–219, 2000.
- [211] T. I. SELINDER, G. LARSSON, U. HELMERSSON, S. RUDNER. Resputtering effects on the stoichiometry of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ thin films. *Journal of Applied Physics* 69 (1): S. 390–395, 1991.
- [212] N. MATSUNAMI, Y. YAMAMURA, Y. ITIKAWA, N. ITOH, Y. KAZUMATA, S. MIYAGAWA, K. MORITA, R. SHIMIZU, H. TAWARA. Energy dependence of the ion-induced sputtering yield of monoatomic solids. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 31 (1): S. 1–80, 1984.
- [213] R. E. SOMEKH. The Thermalization of Energetic Atoms during the Sputtering Process. *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* 2 (3): S. 1285–1291, 1984.
- [214] R. H. LAMOREAUX, D. L. HILDENBRAND, L. BREWER. High-temperature vaporization behavior of oxides 2. Oxides of Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Zn, Cd, and Hg. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 16 (3): S. 419–443, 1987.
- [215] D. R. LIDE (Herausgeber). CRC Handbook of Chemistry and Physics. 84. Auflage. CRC Press., Boca Raton, 2003.
- [216] C. B. ALCOCK, V. P. ITKIN, M. K. HARRIGAN. Vapour Pressure Equations for the Metallic Elements: 298–2500 K. *Canadian Metallurgical Quarterly* 23 (3): S. 309–313, 1984.
- [217] H.-G. KIM. Preparation of ferroelectric thin films for Si-based devices. *Integrated Ferroelectrics* 4 (4): S. 371–381, 1994.
- [218] K. KOGUCHI, T. MATSUMOTO, T. KAWAI. Atomic-scale images of the growth surface of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ thin films. *Science* 267 (5194): S. 71–73, 1995.
- [219] D. FUCHS, M. ADAM, P. SCHWEISS, S. GERHOLD, S. SCHUPPLER, R. SCHNEIDER, B. OBST. Structural properties of slightly off-stoichiometric homoepitaxial $\text{SrTi}_x\text{O}_{3-\delta}$ thin films. *Journal of Applied Physics* 88 (4): S. 1844–1850, 2000.
- [220] D. O. KLENOV, T. R. TAYLOR, S. STEMMER. SrTiO_3 films on platinized (0001) Al_2O_3 : Characterization of texture and nonstoichiometry accommodation. *Journal of Materials Research* 19 (5): S. 1477–1486, 2004.
- [221] M. E. TWIGG, L. M. B. ALLDREDGE, W. CHANG, A. PODPIRKA, S. W. KIRCHHOEFER, J. M. POND. Structure and composition of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ films deposited on (001) MgO substrates and the influence of sputtering pressure. *Thin Solid Films* 548: S. 178–185, 2013.
- [222] T. R. TAYLOR, P. J. HANSEN, N. PERVEZ, B. ACIKEL, R. A. YORK, J. S. SPECK. Influence of stoichiometry on the dielectric properties of sputtered strontium titanate thin films. *Journal of Applied Physics* 94 (5): S. 3390–3396, 2003.

- [223] L. PREDÀ, L. COURSELLE, B. DESPAX, J. BANDET, A. IANCULESCU. Structural characteristics of RF-sputtered BaTiO₃ thin films. *Thin Solid Films* 389 (1-2): S. 43–50, 2001.
- [224] T. S. KIM, C. H. KIM, M. H. OH. Structural and electrical properties of RF magnetron sputtered Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ thin films on indium tin oxide coated glass substrate. *Journal of Applied Physics* 75 (12): S. 7998–8003, 1994.
- [225] C. NOGUERA. Polar oxide surfaces. *Journal of Physics-Condensed Matter* 12 (31): S. R367–R410, 2000.
- [226] A. BISWAS, P. B. ROSSEN, C. H. YANG, W. SIEMONS, M. H. JUNG, I. K. YANG, R. RAMESH, Y. H. JEONG. Universal Ti-rich termination of atomically flat SrTiO₃ (001), (110), and (111) surfaces. *Applied Physics Letters* 98 (5): S. 051904, 2011.
- [227] F. BOTTIN, F. FINOCCHI, C. NOGUERA. Stability and electronic structure of the (1×1) SrTiO₃ (110) polar surfaces by first-principles calculations. *Physical Review B* 68 (3): S. 035418, 2003.
- [228] Q. X. JIA, B. H. PARK, B. J. GIBBONS, J. Y. HUANG, P. LU. Dielectric response and structural properties of TiO₂-doped Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ films. *Applied Physics Letters* 81 (1): S. 114–116, 2002.
- [229] B. DAM, J. H. RECTOR, J. JOHANSSON, J. HUIJBREGTSE, D. G. DE GROOT. Mechanism of incongruent ablation of SrTiO₃. *Journal of Applied Physics* 83 (6): S. 3386–3389, 1998.
- [230] W.-C. ZHU, D.-W. PENG, J.-R. CHENG, Z.-Y. MENG. Effect of (Ba+Sr)/Ti ratio on dielectric and tunable properties of Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ thin film prepared by sol-gel method. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 16, Supplement 1 (0): S. 261–265, 2006.
- [231] V. PFEIFER, P. ERHART, S. LI, K. RACHUT, J. MORASCH, J. BRÖTZ, P. RECKERS, T. MAYER, S. RÜHLE, A. ZABAN, *et al.* Energy Band Alignment between Anatase and Rutile TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 4 (23): S. 4182–4187, 2013.
- [232] S. STEMMER, T. HOICHE, R. KEDING, C. RUSSEL, R. SCHNEIDER, N. D. BROWNING, S. K. STREIFFER, H. J. KLEEBE. Oxidation states of titanium in bulk barium titanates and in (100) fiber-textured (Ba_xSr_{1-x})Ti_{1+y}O_{3+z} thin films. *Applied Physics Letters* 79 (19): S. 3149–3151, 2001.
- [233] N. D. BROWNING, S. J. PENNYCOOK. Direct experimental determination of the atomic structure at internal interfaces. *Journal of Physics D-Applied Physics* 29 (7): S. 1779–1798, 1996.
- [234] F. M. F. DE GROOT. X-ray absorption and dichroism of transition-metals and their compounds. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 67 (4): S. 529–622, 1994.
- [235] J. R. WOODWORTH, M. E. RILEY, D. C. MEISTER, B. P. ARAGON, M. S. LE, H. H. SAWIN. Ion energy and angular distributions in inductively coupled radio frequency discharges in argon. *Journal of Applied Physics* 80 (3): S. 1304–1311, 1996.
- [236] K. ELLMER. Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties. *Journal of Physics D-Applied Physics*

33 (4): S. R17–R32, 2000.

- [237] H. KERSTEN, H. DEUTSCH, H. STEFFEN, G. M. W. KROESEN, R. HIPPLER. The energy balance at substrate surfaces during plasma processing. *Vacuum* 63 (3): S. 385–431, 2001.
- [238] Y. TOKUDA, S. KOBAYASHI, T. OHNISHI, T. MIZOGUCHI, N. SHIBATA, Y. IKUHARA, T. YAMAMOTO. Strontium vacancy clustering in Ti-excess SrTiO₃ thin film. *Applied Physics Letters* 99 (3): S. 033 110, 2011.
- [239] T. TANAKA, K. MATSUNAGA, Y. IKUHARA, T. YAMAMOTO. First-principles study on structures and energetics of intrinsic vacancies in SrTiO₃. *Physical Review B* 68 (20): S. 205 213, 2003.
- [240] K. L. CHOY. Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in Materials Science* 48 (2): S. 57–170, 2003.
- [241] P. R. WILLMOTT, J. R. HUBER. Pulsed laser vaporization and deposition. *Reviews of Modern Physics* 72 (1): S. 315–328, 2000.
- [242] G. B. STRINGFELLOW. Epitaxy. *Reports on Progress in Physics* 45 (5): S. 469–525, 1982.
- [243] B. A. JOYCE. Molecular beam epitaxy. *Reports on Progress in Physics* 48 (12): S. 1637–1697, 1985.
- [244] F. A. KRÖGER, H. J. VINK. Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. *Solid State Physics* 3: S. 307–435, 1956.
- [245] N. H. CHAN, R. K. SHARMA, D. M. SMYTH. Non-stoichiometry in SrTiO₃. *Journal of the Electrochemical Society* 128 (8): S. 1762–1769, 1981.
- [246] B. G. ORR, D. KESSLER, C. W. SNYDER, L. SANDER. A model for strain-induced roughening and coherent island growth. *Europhysics Letters* 19 (1): S. 33–38, 1992.
- [247] J. A. THORNTON. The microstructure of sputter-deposited coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* 4 (6): S. 3059–3065, 1986.
- [248] T. SUZUKI, Y. NISHI, M. FUJIMOTO. Analysis of misfit relaxation in heteroepitaxial BaTiO₃ thin films. *Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties* 79 (10): S. 2461–2483, 1999.
- [249] P. M. LEUFKE, R. KRUK, D. WANG, C. KUBEL, H. HAHN. Ferroelectric vs. structural properties of large-distance sputtered epitaxial LSMO/PZT heterostructures. *Aip Advances* 2 (3): S. 11, 2012.
- [250] T. YAMADA, T. KAMO, H. FUNAKUBO, D. SU, T. IJIMA. Strong growth orientation dependence of strain relaxation in epitaxial (Ba,Sr)TiO₃ films and the resulting dielectric properties. *Journal of Applied Physics* 109 (9): S. 091 605, 2011.
- [251] M. DAWBER, K. M. RABE, J. F. SCOTT. Physics of thin-film ferroelectric oxides. *Reviews of Modern Physics* 77 (4): S. 1083–1130, 2005.
- [252] J. ROBERTSON. Energy levels of point defects in SrTiO₃ and related oxides. *Journal of Applied Physics* 93 (2): S. 1054–1059, 2003.

- [253] J. H. JOO, M. J. SEON, Y. C. JEON, K. Y. OH, J. S. ROH, J. J. KIM. Improvement of leakage currents of Pt/(Ba,Sr)TiO₃/Pt capacitors. *Applied Physics Letters* 70 (22): S. 3053–3055, 1997.
- [254] X. X. XI, A. A. SIRENKO, I. A. AKIMOV, A. M. CLARK, J. H. HAO, W. D. SI. Dielectric and lattice dynamical properties of SrTiO₃ thin films. *Integrated Ferroelectrics* 29 (1-2): S. 247–256, 2000.
- [255] T. AYGUAVIVES, A. TOMBAK, J. P. MARIA, G. T. STAUF, C. RAGAGLIA, J. ROEDER, A. MORTAZAWI, A. I. KINGON. Physical properties of (Ba,Sr)TiO₃ thin films used for integrated capacitors in microwave applications. *Proceedings of the 2000 12th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics* 18 (1): S. 365–368, 2001.
- [256] A. VOROBIEV, P. RUNDQVIST, K. KHAMCHANE, S. GEVORGIAN. Silicon substrate integrated high Q-factor parallel-plate ferroelectric varactors for microwave/millimeterwave applications. *Applied Physics Letters* 83 (15): S. 3144–3146, 2003.
- [257] O. G. VENDIK, S. P. ZUBKO, M. A. NIKOŁSKI. Microwave loss-factor of Ba_xSr_{1-x}TiO₃ as a function of temperature, biasing field, barium concentration, and frequency. *Journal of Applied Physics* 92 (12): S. 7448–7452, 2002.
- [258] E. MIKHEEV, A. P. KAJDOS, A. J. HAUSER, S. STEMMER. Electric field-tunable Ba_xSr_{1-x}TiO₃ films with high figures of merit grown by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters* 101 (25): S. 252 906, 2012.
- [259] A. VOROBIEV, P. RUNDQVIST, K. KHAMCHANE, S. GEVORGIAN. Microwave loss mechanisms in Ba_{0.25}Sr_{0.75}TiO₃ thin film varactors. *Journal of Applied Physics* 96 (8): S. 4642–4649, 2004.
- [260] K. V. SARAVANAN, K. SUDHEENDRAN, K. C. J. RAJU. Tunable Dielectric Characteristics of (111)-Oriented Barium Strontium Titanate Thin Films Deposited on Platinized Si Substrates. *Electronic Materials Letters* 8 (6): S. 571–575, 2012.
- [261] K. BETHE. Microwave behavior of non-linear dielectrics. *Philips Research Reports* 2: S. 1–145, 1970.
- [262] J. KRUPKA, R. G. GEYER, M. KUHN, J. H. HINKEN. Dielectric properties of single-crystals of Al₂O₃, LaAlO₃, NdGaO₃, SrTiO₃, and MgO at cryogenic temperatures. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* 42 (10): S. 1886–1890, 1994.
- [263] X. Y. ZHANG, P. WANG, S. SHENG, F. XU, C. K. ONG. Ferroelectric Ba_xSr_{1-x}TiO₃ thin-film varactors with parallel plate and interdigital electrodes for microwave applications. *Journal of Applied Physics* 104 (12): S. 124 110, 2008.
- [264] M. W. COLE, W. D. NOTHWANG, C. HUBBARD, E. NGO, M. ERVIN. Low dielectric loss and enhanced tunability of Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ based thin films via material compositional design and optimized film processing methods. *Journal of Applied Physics* 93 (11): S. 9218–9225, 2003.
- [265] B. JAFFE, W. COOK, H. JAFFE. Piezoelectric ceramics. Academic Press, 1971.

-
- [266] C. L. CANEDY, H. LI, S. P. ALPAY, L. SALAMANCA-RIBA, A. L. ROYTBURD, R. RAMESH. Dielectric properties in heteroepitaxial $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thin films: Effect of internal stresses and dislocation-type defects. *Applied Physics Letters* 77 (11): S. 1695–1697, 2000.
- [267] B. T. LEE, C. S. HWANG. Influences of interfacial intrinsic low-dielectric layers on the dielectric properties of sputtered $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ thin films. *Applied Physics Letters* 77 (1): S. 124–126, 2000.
- [268] X. H. ZHU, D. N. ZHENG, H. ZENG, W. PENG, J. G. ZHU, X. W. YUAN, L. P. YONG, J. MIAO, J. LI, H. Y. TIAN, *et al.* Effects of growth temperature and film thickness on the electrical properties of $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ thin films grown on platinized silicon substrates by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films* 496 (2): S. 376–382, 2006.
- [269] S. H. PÆK, J. H. WON, K. S. LEE, J. S. CHOI, C. S. PARK. Electrical and microstructural degradation with decreasing thickness of $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* 35 (11): S. 5757–5762, 1996.
- [270] C. B. PARKER, J. P. MARIA, A. I. KINGON. Temperature and thickness dependent permittivity of $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ thin films. *Applied Physics Letters* 81 (2): S. 340–342, 2002.
- [271] M. P. J. TIGGELMAN, K. REIMANN, F. VAN RIJS, J. SCHMITZ, R. J. E. HUETING. On the Trade-Off Between Quality Factor and Tuning Ratio in Tunable High-Frequency Capacitors. *IEEE Transactions on Electron Devices* 56 (9): S. 2128–2136, 2009.
- [272] L. Y. VICKI CHEN, R. FORSE, D. CHASE, R. A. YORK. Analog tunable matching network using integrated thin-film BST capacitors. *Proceedings of the 2004 IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest (IEEE Cat. No.04CH37535)*, S. 261–264 Vol.1, 2004.
- [273] I. KOUTSAROFF, T. BERNACKI, M. ZELNER, A. CERVIN-LAWRY, A. KASSAM, P. WOO, L. WOODWARD, A. PATEL. Microwave Properties of Parallel Plate Capacitors based on $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ Thin Films Grown on $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Substrates. *Materials Research Society Symposium Proceedings* 784: S. 319–325, 2003.
- [274] C. J. PENG, S. B. KRUPANIDHI. Structures and electrical properties of Barium Strontium Titanate thin films grown by multi-ion-beam sputtering technique. *Journal of Materials Research* 10 (3): S. 708–726, 1995.
- [275] D. FUCHS, C. W. SCHNEIDER, R. SCHNEIDER, H. RIETSCHEL. High dielectric constant and tunability of epitaxial SrTiO_3 thin film capacitors. *Journal of Applied Physics* 85 (10): S. 7362–7369, 1999.
- [276] W. T. CHANG, S. W. KIRCHOEFER, J. A. BELLOTTI, S. B. QADRI, J. M. POND, J. H. HAENI, D. G. SCHLOM. In-plane anisotropy in the microwave dielectric properties of SrTiO_3 films. *Journal of Applied Physics* 98 (2): S. 024 107, 2005.
- [277] C. M. CARLSON, T. V. RIVKIN, P. A. PARILLA, J. D. PERKINS, D. S. GINLEY, A. B. KOZYREV, V. N. OSHADCHY, A. S. PAVLOV. Large dielectric constant ($\epsilon/\epsilon_0 > 6000$) $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ thin films

for high-performance microwave phase shifters. *Applied Physics Letters* 76 (14): S. 1920–1922, 2000.

- [278] S. E. MOON, E. K. KIM, M. H. KWAK, H. C. RYU, Y. T. KIM, K. Y. KANG, S. J. LEE, W. J. KIM. Orientation dependent microwave dielectric properties of ferroelectric $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ thin films. *Applied Physics Letters* 83 (11): S. 2166–2168, 2003.
- [279] X. G. TANG, H. F. XIONG, L. L. JIANG, H. L. W. CHAN. Dielectric properties and high tunability of (100)- and (110)-oriented $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ thin films prepared by pulsed laser deposition. *Journal of Crystal Growth* 285 (4): S. 613–619, 2005.
- [280] S. P. KEANE, S. SCHMIDT, J. W. LU, A. E. ROMANOV, S. STEMMER. Phase transitions in textured SrTiO_3 thin films on epitaxial Pt electrodes. *Journal of Applied Physics* 99 (3): S. 033 521, 2006.
- [281] H. S. KIM, T. S. HYUN, H. G. KIM, I. D. KIM, T. S. YUN, J. C. LEE. Orientation effect on microwave dielectric properties of Si-integrated $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thin films for frequency agile devices. *Applied Physics Letters* 89 (5): S. 052 902, 2006.
- [282] Y. WANG, B. T. LIU, F. WEI, Z. M. YANG, J. DU. Fabrication and electrical properties of (111) textured $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_3$ film on platinized Si substrate. *Applied Physics Letters* 90 (4): S. 042 905, 2007.
- [283] H. W. CHEN, C. R. YANG, B. WANG, H. JI, J. H. ZHANG. Structural, dielectric, and insulating properties of barium strontium titanate thin films grown on various oriented LaAlO_3 substrates. *Journal of Applied Physics* 105 (3): S. 034 112, 2009.
- [284] J. H. QIU, T. X. ZHAO, Z. H. CHEN, N. Y. YUAN, J. N. DING. Orientation dependence of phase diagrams and physical properties in epitaxial $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ films. *Solid State Communications* 272: S. 57–62, 2018.
- [285] P. PADMINI, T. R. TAYLOR, M. J. LEFEVRE, A. S. NAGRA, R. A. YORK, J. S. SPECK. Realization of high tunability barium strontium titanate thin films by rf magnetron sputtering. *Applied Physics Letters* 75 (20): S. 3186–3188, 1999.
- [286] Z. G. BAN, S. P. ALPAY. Phase diagrams and dielectric response of epitaxial barium strontium titanate films: A theoretical analysis. *Journal of Applied Physics* 91 (11): S. 9288–9296, 2002.
- [287] K. C. PARK, J. H. CHO. Electric field dependence of ferroelectric phase transition in epitaxial SrTiO_3 films on SrRuO_3 and $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$. *Applied Physics Letters* 77 (3): S. 435–437, 2000.
- [288] J. D. BANIECKI, R. B. LAIBOWITZ, T. M. SHAW, K. L. SAENGER, P. R. DUNCOMBE, C. CABRAL, D. E. KOTECKI, H. SHEN, J. LIAN, Q. Y. MA. Effects of annealing conditions on charge loss mechanisms in MOCVD $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ thin film capacitors. *Journal of the European Ceramic Society* 19 (6-7): S. 1457–1461, 1999.

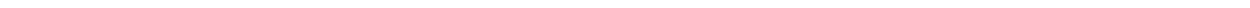
-
- [289] J. PARK, C. S. HWANG, D. Y. YANG. Optimization of the annealing process for the (Ba,Sr)TiO₃ thin films grown by low-temperature (420°C) metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Materials Research* 16 (5): S. 1363–1371, 2001.
- [290] L. A. KNAUSS, J. M. POND, J. S. HORWITZ, D. B. CHRISEY, C. H. MUELLER, R. TREECE. The effect of annealing on the structure and dielectric properties of Ba_xSr_{1-x}TiO₃ ferroelectric thin films. *Applied Physics Letters* 69 (1): S. 25–27, 1996.
- [291] H. N. AL-SHAREEF, D. DIMOS, M. V. RAYMOND, R. W. SCHWARTZ, C. H. MUELLER. Tunability and calculation of the dielectric constant of capacitor structures with interdigital electrodes. *Journal of Electroceramics* 1 (2): S. 145–153, 1997.
- [292] J. X. LIAO, C. R. YANG, Z. TIAN, H. G. YANG, L. JIN. The influence of post-annealing on the chemical structures and dielectric properties of the surface layer of Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ films. *Journal of Physics D-Applied Physics* 39 (11): S. 2473–2479, 2006.
- [293] M. SCHUMACHER, G. W. DIETZ, R. WASER. Dielectric relaxation of perovskite-type oxide thin films. *Integrated Ferroelectrics* 10 (1-4): S. 231–245, 1995.
- [294] S. HYUN, K. CHAR. Effects of strain on the dielectric properties of tunable dielectric SrTiO₃ thin films. *Applied Physics Letters* 79 (2): S. 254–256, 2001.
- [295] J. H. HAENI, P. IRVIN, W. CHANG, R. UECKER, P. REICHE, Y. L. LI, S. CHOUDHURY, W. TIAN, M. E. HAWLEY, B. CRAIGO, *et al.* Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO₃. *Nature* 430 (7001): S. 758–761, 2004.
- [296] J. MORASCH. Diskontinuierliche Änderung des Titangehalts in STO- und BST-Dünnschichten in Abhängigkeit des Target-Substrat-Abstandes. Diplomarbeit, Fachbereich 11, Technische Universität Darmstadt, 2014.
- [297] M. JAIN, S. B. MAJUMDER, R. S. KATIYAR, A. S. BHALLA. Structural and dielectric properties of heterostructured BST thin films by sol-gel technique. *Thin Solid Films* 447: S. 537–541, 2004.
- [298] X. H. ZHU, W. PENG, J. MIAO, D. N. ZHENG. Fabrication and characterization of tunable dielectric Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ thin films by pulsed laser deposition. *Materials Letters* 58 (14): S. 2045–2048, 2004.
- [299] J. S. KIM, B. H. PARK, H. J. CHOI, J. K. LEE. Study on Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ thin films grown at a low temperature applicable to microwave tunable devices. *Journal of the Korean Physical Society* 45 (1): S. 194–196, 2004.
- [300] K. V. SARAVANAN, M. G. KRISHNA, K. C. J. RAJU. Effect of misfit strain and surface roughness on the tunable dielectric behavior of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ thin films. *Journal of Applied Physics* 106 (11): S. 114 102, 2009.
- [301] Y. WANG, B. T. LIU, F. WEI, Z. M. YANG, J. DU. Effect of (Ba + Sr/Ti) ratio on the dielectric properties for highly (111) oriented (Ba,Sr)TiO₃ thin films. *Journal of Alloys and Compounds* 475 (1-2): S. 827–831, 2009.

-
- [302] M. MURATA, K. WAKINO, S. IKEDA. X-ray photoelectron spectroscopy study of Perovskite Titanates and related compounds: an example of the effect of polarization on chemical shifts. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 6 (6): S. 459–464, 1975.
- [303] P. ERHART, A. KLEIN, D. ÅBERG, B. SADIGH. Efficacy of the DFT +U formalism for modeling hole polarons in perovskite oxides. *Physical Review B* 90 (3): S. 035 204, 2014.
- [304] L. T. HUDSON, R. L. KURTZ, S. W. ROBEY, D. TEMPLE, R. L. STOCKBAUER. Surface core-level shifts of Barium observed in photoemission of vacuum-fractured BaTiO₃(100). *Physical Review B* 47 (16): S. 10 832–10 838, 1993.
- [305] S. M. MUKHOPADHYAY, T. C. S. CHEN. Surface chemical states of Barium Titanate - influence of sample processing. *Journal of Materials Research* 10 (6): S. 1502–1507, 1995.
- [306] Y. FUJISAKI, Y. SHIMAMOTO, Y. MATSUI. Analysis of decomposed layer appearing on the surface of barium strontium titanate. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* 38 (1AB): S. L52–L54, 1999.
- [307] V. CRACIUN, R. K. SINGH. Characteristics of the surface layer of barium strontium titanate thin films deposited by laser ablation. *Applied Physics Letters* 76 (14): S. 1932–1934, 2000.
- [308] X. L. LI, B. CHEN, H. Y. JING, H. B. LU, B. R. ZHAO, Z. H. MAI, Q. J. JIA. Experimental evidence of the „dead layer“ at Pt/BaTiO₃ interface. *Applied Physics Letters* 87 (22): S. 3, 2005.
- [309] J. D. BANIECKI, M. ISHII, T. SHIOGA, K. KURIHARA, S. MIYAHARA. Surface core-level shifts of strontium observed in photoemission of barium strontium titanate thin films. *Applied Physics Letters* 89 (16): S. 162 908, 2006.
- [310] X. L. LI, H. B. LU, M. LI, Z. H. MAI, H. J. KIM, Q. J. JIA. Characteristics of the low electron density surface layer on BaTiO₃ thin films. *Applied Physics Letters* 92 (1): S. 012 902, 2008.
- [311] S. Y. LI, A. WACHAU, R. SCHAFRANEK, A. KLEIN, Y. L. ZHENG, R. JAKOBY. Energy level alignment and electrical properties of (Ba,Sr)TiO₃/Al₂O₃ interfaces for tunable capacitors. *Journal of Applied Physics* 108 (1): S. 014 113, 2010.
- [312] C. FADLEY. Angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy. *Progress in Surface Science* 16: S. 275, 1984.
- [313] S. SUGA, A. SEKIYAMA. Photoelectron Spectroscopy: Bulk and Surface Electronic Structures. Springer London, Limited, London, 2013.
- [314] E. ARVEUX. Surface and interface properties of BaTiO₃ ferroelectric thin films studied by in-situ photoemission spectroscopy. Dissertation, École doctorale des sciences chimiques, Université de Bordeaux I, 2009.
- [315] N. B. BROOKES, F. M. QUINN, G. THORNTON. H₂O dissociation by SrTiO₃(100) catalytic step sites. *Vacuum* 38 (4-5): S. 405–408, 1988.
- [316] G. M. VANACORE, L. F. ZAGONEL, N. BARRETT. Surface enhanced covalency and Madelung potentials in Nb doped SrTiO₃ (100), (110) and (111) single crystals. *Surface Science*

604 (19-20): S. 1674–1683, 2010.

- [317] D. EHRE, H. COHEN, V. LYAHOVITSKAYA, I. LUBOMIRSKY. X-ray photoelectron spectroscopy of amorphous and quasiamorphous phases of BaTiO₃ and SrTiO₃. *Physical Review B* 77 (18): S. 6, 2008.
- [318] A. I. FRENKEL, Y. FELDMAN, V. LYAHOVITSKAYA, E. WACHTEL, I. LUBOMIRSKY. Microscopic origin of polarity in quasiamorphous BaTiO₃. *Physical Review B* 71 (2): S. 024 116, 2005.
- [319] A. I. FRENKEL, D. EHRE, V. LYAHOVITSKAYA, L. KANNER, E. WACHTEL, I. LUBOMIRSKY. Origin of polarity in amorphous SrTiO₃. *Physical Review Letters* 99 (21): S. 215 502, 2007.
- [320] T. WOLFRAM, S. ELLIALTIUGLU. Surface enhanced covalency and its effect on surface-states of d-band metal oxides. *Applied Physics* 13 (1): S. 21–24, 1977.
- [321] R. COURTHS, J. NOFFKE, H. WERN, R. HEISE. Photoelectron study of SrTiO₃ - an inspection of core-level binding energies with the use of a point-ion model and self-consistent atomic-structure calculations. *Physical Review B* 42 (14): S. 9127–9142, 1990.
- [322] R. W. HEWITT, N. WINOGRAD. Oxidation of polycrystalline Indium studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy and static Secondary Ion Mass Spectroscopy. *Journal of Applied Physics* 51 (5): S. 2620–2624, 1980.
- [323] J. C. DUPIN, D. GONBEAU, P. VINATIER, A. LEVASSEUR. Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2 (6): S. 1319–1324, 2000.
- [324] G. M. LIU, T. SCHULMEYER, A. THISSEN, A. KLEIN, W. JAEGERMANN. In situ preparation and interface characterization of TiO₂/Cu₂S heterointerface. *Applied Physics Letters* 82 (14): S. 2269–2271, 2003.
- [325] L. F. ZAGONEL, N. BARRETT, O. RENAULT, A. BAILLY, M. BAEURER, M. HOFFMANN, S. J. SHIH, D. COCKAYNE. Orientation-dependent surface composition of in situ annealed strontium titanate. *Surface and Interface Analysis* 40 (13): S. 1709–1712, 2008.
- [326] L. F. ZAGONEL, M. BAEURER, A. BAILLY, O. RENAULT, M. HOFFMANN, S. J. SHIH, D. COCKAYNE, N. BARRETT. Orientation-dependent work function of in situ annealed strontium titanate. *Journal of Physics-Condensed Matter* 21 (31), 2009.
- [327] T. F. SOULES, D. M. VAUGHT, E. J. KELLY, RICHARDS.JW. Energy-band structure of SrTiO₃ from a self-consistent field tight-binding calculation. *Physical Review B* 6 (4): S. 1519–1531, 1972.
- [328] C. B. SAMANTARAY, H. SIM, H. HWANG. The electronic structures and optical properties of BaTiO₃ and SrTiO₃ using first-principles calculations. *Microelectronics Journal* 36 (8): S. 725–728, 2005.
- [329] S. ELLIALTIUGLU, T. WOLFRAM, V. E. HENRICH. Surface states on n-type SrTiO₃. *Solid State Communications* 27 (3): S. 321–324, 1978.
- [330] Y. ADACHI, S. KOHIKI, K. WAGATSUMA, M. OKU. Intrinsic and extrinsic surface states of single crystalline SrTiO₃. *Journal of Applied Physics* 84 (4): S. 2123–2126, 1998.

-
- [331] V. E. HENRICH, G. DRESSELHAUS, H. J. ZEIGER. Surface defects and electronic structure of SrTiO₃ surfaces. *Physical Review B* 17 (12): S. 4908–4921, 1978.



Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung der Polarisierung und der Permittivität für verschiedene Materialklassen	14
2.2	Übersicht der verschiedenen Verlustmechanismen in paraelektrischen Dielektrika . .	17
3.1	SrTiO ₃ – BaTiO ₃ Phasendiagramm	20
3.2	Kubische paraelektrische und tetragonale ferroelektrische Perowskit-Phase	20
3.3	Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften keramischer BST-Proben vom Barium-Gehalt	21
3.4	Vergleich der Permittivität in Abhängigkeit der Temperatur für sowohl Ba _{0,7} Sr _{0,3} TiO ₃ -Keramik und Dünnschicht	22
3.5	Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Permittivität ϵ_r bzw. der Kapazität C vom elektrischen Feld E	23
3.6	Vergleich der transversalen und longitudinalen optischen Phononen	24
3.7	Schematische Darstellung der transversal optischen Phononen in SrTiO ₃	25
3.8	SrO – TiO ₂ Phasendiagramm	27
3.9	BaO-TiO ₂ Phasendiagramm	27
4.1	Schematischer Aufbau einer Magnetron-Kathode	33
4.2	Energiebanddiagramm für Photoemissions-Prozess und schematischer Aufbau eines Photoelektronen-Spektrometers	34
4.3	Exemplarische XP-Spektren einer BST-Schicht	35
4.4	Schematisches Prinzip der Röntgenbeugung	37
4.5	Schematische Darstellung einer Euler-Wiege	38
4.6	Darstellung von Realteil \Re und Imaginärteil \Im der Impedanz in der Vektorebene sowie zeitliche Verschiebung der Strom-Amplitude I um den Phasenwinkel θ zur Spannungs-Amplitude U	42
4.7	Schematische Darstellung des Messprinzips der Impedanzmessung und Kabelführung des Messgeräts	45
5.1	Schematische Darstellung DAISY-Mat	47
5.2	Schematische Darstellung der verwendeten Depositionskammer	49
5.3	XPS Rumpfniveaumissionen einer Ba _{0,6} Sr _{0,4} TiO ₃ -Schicht	52
5.4	Elliptische Winkel Ψ und Δ einer BST-Schicht auf einem Pt-Substrat	54
5.5	Übersicht über die verwendeten Kondensator Strukturen	57
6.1	AFM-Aufnahmen von zwei Pt-Schichten auf Si/SiO ₂ /TiO ₂	62
6.2	XP-Übersichtsspektrum einer Platin-Schicht	65

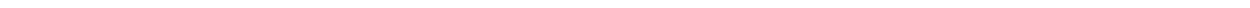
6.3	Diffraktogramme für Pt-Wachstum auf MgO(100) für verschiedene Depositionsbedingungen	65
6.4	Rocking Curves für Pt(100), (110) und (111)	66
6.5	$\theta - 2\theta$ -Diffraktogramme und ϕ -Scans für Pt-Wachstum auf MgO(100), MgO(110) und Al ₂ O ₃ (0001)	67
6.6	AFM-Aufnahmen der Pt(100)- und Pt(110)-Schichten	70
6.7	AFM-Aufnahme der Pt(111)-Schicht	70
6.8	Vergleich der maximalen <i>hillock</i> -Höhe von Pt Substraten mit den Leckströmen von Pt/BST/Pt-Kondensatoren	71
6.9	Übersicht über die gemessenen Rauigkeiten im Schichtdickenexperiment.	72
7.1	Schichtdickenmessung von Ba _{0,6} Sr _{0,4} TiO ₃ -Schichten	76
7.2	Vergleich der Schichtdickenmessungen durch ein TEM-Bild, Ellipsometrie und Profilometrie für drei SrTiO ₃ -Schichten.	76
7.3	BST-Diffraktogramme in Abhängigkeit der Substrattemperatur	77
7.4	Vergleich der XP-Spektren einer amorphen und einer kristallinen BST-Schicht	78
7.5	Übersicht über die Depositionsraten der Schichten im System SrTiO ₃ -BaTiO ₃ auf verschiedenen Pt-Substratorientierungen	80
7.6	Diffraktogramme der BST-Schichten auf Pt(100)	81
7.7	Diffraktogramme der BST-Schichten auf Pt(110)	82
7.8	Diffraktogramme der BST-Schichten auf Pt(111)	83
7.9	Übersicht über die bestimmten Gitterkonstanten im System SrTiO ₃ -BaTiO ₃	84
7.10	Vergleich der Diffraktogramme (50/50)-Schichten, welche bei 650 °C und Raumtemperatur (mit anschließender Temperaturbehandlung) abgeschieden wurden.	86
7.11	Abhängigkeit der Depositionsrate von SrTiO ₃ -Schichten vom Substrat-Target Abstand	88
7.12	SrTiO ₃ auf Pt(100) bei verschiedenen Depositionsabständen	89
7.13	SrTiO ₃ auf Pt(110) bei verschiedenen Depositionsabständen	90
7.14	SrTiO ₃ auf Pt(111) bei verschiedenen Depositionsabständen	91
7.15	Übersicht über die berechneten Gitterkonstanten der SrTiO ₃ -Reihe	91
7.16	Hellfeld-TEM-Aufnahmen von SrTiO ₃ auf Pt(111) mit einem Al ₂ O ₃ (0001)-Substrat	92
7.17	Hellfeld-TEM-Aufnahmen von SrTiO ₃ auf Pt(111) (platinierter Silizium-Wafer	93
7.18	SAED-Beugungsbilder für SrTiO ₃ auf Pt(100) und Pt(110)	94
7.19	SAED-Beugungsbilder für SrTiO ₃ auf Pt(111)	95
7.20	Übersicht über die Halbwertsbreiten des STO(110)-Reflexes bei verschiedenen Sauerstoffanteilen im Prozessgas	96
7.21	Depositionsraten in Abhängigkeit vom Sauerstoffanteil im Prozessgas für SrTiO ₃ -Schichten.	97
8.1	XP-Übersichtsspektren von STO-, BST- und BTO-Schichten	102
8.2	Vergleich der XP-Spektren zweier Ba _{0,3} Sr _{0,7} TiO ₃ -Schichten	103
8.3	B/A-Kationenverhältnis aufgetragen über den verschiedenen Target-Zusammensetzungen im System STO-BTO	104

8.4	TEM-Lamellen von zwei STO-Schichten mit eingezeichneten EDX-Messpunkten . . .	106
8.5	Kationenverhältnisse bestimmt durch TEM-EDX	107
8.6	Übersicht über die Valenzbandmaxima aller BST-Schichten auf Pt-Substraten	108
8.7	Ergebnisse der SIMS-Messungen für zwei verschiedene $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ -Schichten unterschiedlicher Targets	109
8.8	B/A-Verhältnis in Abhängigkeit der Depositionsrate	111
8.9	B/A-Verhältnis in Abhängigkeit vom Depositionsabstand	113
8.10	Aufgetragen ist $E_F - E_{VBM}$ gegenüber dem zugehörigen B/A-Verhältnis.	113
8.11	Auftragung des Ba/(Ba+Sr)-Verhältnisses über dem B/A-Verhältnis	114
8.12	Sauerstoff-Atomanteil über dem B/A-Verhältnis	115
8.13	B/A-Verhältnis in Abhängigkeit der Substrattemperatur	116
8.14	Stöchiometrie der STO-Schichten auf Pt(111) in Abhängigkeit des Sauerstoffparti- aldrucks	120
8.15	Depositionsraten für die Schichten der $SrTiO_3$ -Sauerstoff-Reihe	121
8.16	Stöchiometrien der STO-Reihe auf Pt(100), (110) und (111).	122
8.17	Stöchiometrien der BST-Reihe auf Pt(100), (110) und (111).	123
8.18	STO(100), (110) und (111) Oberflächen	124
8.19	FWHM der BST-Reflexe gegen das B/A-Verhältnis aufgetragen	127
8.20	Bindungsenergiedifferenz zwischen der O 1s und Ti 2p-Emission gegenüber dem B/A-Verhältnis	129
8.21	Bindungsenergiedifferenz O 1s–Sr 3d und Ba 3d–O 1s	130
8.22	XPS-Halbwertsbreiten der BST-Schichten	130
8.23	Hochaufgelöste TEM-Bilder zweier STO-Schichten	132
8.24	Sauerstoff-Atomanteil über dem B/A-Verhältnis	133
8.25	Schematische Darstellung der Oberflächenzusammensetzung von stöchiometri- schen und titanreichen Schichten	134
9.1	jE -Kennlinien für den selben $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ -Kondensator vor und nach dem Ausheizen	141
9.2	jE -Kennlinien für $SrTiO_3$ -, $Ba_{0,1}Sr_{0,9}TiO_3$ -, $Ba_{0,3}Sr_{0,7}TiO_3$ - und $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ - Kondensatoren	143
9.3	jE -Kennlinien für $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ -, $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ - und $BaTiO_3$ -Kondensatoren	144
9.4	Zusammenfassung der maximalen Stromdichten	145
9.5	Exemplarische frequenzabhängige Impedanzmessung an einem $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ - Kondensator	147
9.6	Qualitätsfaktor in Abhängigkeit der Frequenz eines $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ -Kondensators . .	149
9.7	Exemplarische spannungsabhängige Impedanzmessungen an einem $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ - Kondensator	150
9.8	Qualitätsfaktor Q in Abhängigkeit des elektrischen Felds E sortiert nach Ba/Sr- Verhältnis	153
9.9	Permittivität ϵ_r in Abhängigkeit des elektrischen Felds E sortiert nach Ba/Sr-Verhältnis	154
9.10	Übersicht der dielektrischen Eigenschaften der BST-Reihe	155

9.11 Vergleich der Qualitätsfaktoren in Abhängigkeit des Barium-Gehalts mit Literaturwerten	158
9.12 Übersicht über die gemessenen Schichtdicken der BST-Schichten	160
9.13 Übersicht der dielektrischen Eigenschaften der BST-Reihe	162
9.14 Darstellung von Qualitätsfaktor Q gegen den Faktor der maximalen Steuerbarkeit der Kapazität	164
9.15 Vergleich der dielektrischen Eigenschaften vor und nach dem Ausheizen	167
9.16 Übersicht über die dielektrischen Eigenschaften vor und nach dem Ausheizen	168
9.17 Übersicht der dielektrischen Eigenschaften der STO-Reihe	171
9.18 Qualitätsfaktor Q und Permittivität ϵ_r aufgetragen gegen das elektrische Feld für STO	172
9.19 Qualitätsfaktor Q aufgetragen gegen den Faktor der maximalen Steuerbarkeit für STO	173
9.20 Qualitätsfaktor Q, Permittivität ϵ_r , Steuerbarkeit τ_e sowie Fermi-Niveau gegen B/A-Verhältnis für STO-Kondensatoren	175
9.21 Qualitätsfaktor Q gegen Faktor der maximalen Steuerbarkeit für STO	176
A.1 XPS-Bindungsenergien im System SrTiO ₃ -BaTiO ₃	188
A.2 Exemplarische Ba 3d Rumpfniveaumission und winkelabhängige Messung der Ba 3d Emission	190
A.3 Übersicht über die Ba 3d-Spektren für alle verwendeten Targetzusammensetzungen	191
A.4 Intensitätsverhältnis und Bindungsenergie­differenz der Ba 3d-Komponenten in Abhängigkeit der Ba-Konzentration.	192
A.5 Vergleich der Sr 3d-Spektren für verschiedene Depositionsabstände	193
A.6 Winkelabhängige XPS-Messung an einer SrTiO ₃ -Schicht	194
A.7 Vergleich der XP-Spektren dreier STO:Nb-Einkristalle	195
A.8 O 1s Rumpfniveaumission für stöchiometrische und titanreiche STO-Schicht mit ARXPS-Messung	197
A.9 Vergleich der Valenzband XP-Spektren von zwei STO-Schichten	199
A.10 Vergleich des B/A-Verhältnisses für die BST-Reihe mit der energetischen Lage des Valenzbandmaximums	200
A.11 Vergleich des B/A-Verhältnisse der STO-Reihe mit der energetische Lage des Valenzbandmaximums	200

Tabellenverzeichnis

3.1	Berechnete Gitterfehlpassungen zwischen Substrat, Pt-Elektrode und dielektrischer Schicht.	29
3.2	Übersicht über die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der verwendeten Materialien	29
5.1	Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Substrate, sowie deren Hersteller. .	48
5.2	Übersicht über die verwendeten Targets und zugehörigen Parameter für die Schichtabscheidung mit der Magnetron Kathodenzerstäubung	51
5.3	Angabe der Empfindlichkeitsfaktoren der gemessenen XPS-Emissionslinien	53
6.1	Übersicht über die strukturellen Eigenschaften der drei verschiedenen Platin-Schichten	68
6.2	Übersicht über die ausgeführten Leitfähigkeits- und Hall-Messungen an epitaktischen Platin-Schichten.	69
8.1	Vergleich des B/A-Verhältnisses für amorphe und ausgelagerte BST-Schicht	117
9.1	Übersicht über die Literaturwerte für Pt/BST/Pt-Kondensatoren mit den Materialien $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ und $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$	180



Lebenslauf

Karsten Walter Rachut

Persönliche Daten

Geburtsdatum 17.07.1983

Geburtsort Groß-Gerau

Ausbildung

07/2010 – dato Dissertation an der Technischen Universität Darmstadt im Fachbereich Materialwissenschaft, Fachgebiet Oberflächenforschung / Elektronische Struktur von Materialien, betreut durch Prof. Andreas Klein

05/2010 Universitätsabschluss Diplom-Ingenieur (Dipl.-Ing.) der Materialwissenschaft

11/2009 – 05/2010 Durchführung der Diplomarbeit an der Technischen Universität Darmstadt im Fachgebiet Materialwissenschaft, Fachbereich Oberflächenforschung, betreut durch Prof. Klein; Titel: „Herstellung und Charakterisierung epitaktischer Zinnoxid-Schichten“

06/2008 – 10/2008 Praktikum bei Schott Solar, Alzenau

10/2004 – 05/2010 Studium der Materialwissenschaft an der Technischen Universität Darmstadt

06/2003 Abitur (Gymnasium Gernsheim)

Publikationen

2013 M. T. UDDIN, Y. NICOLAS, C. OLIVIER, T. TOUPANCE, M. M. MÜLLER, H. J. KLEEBE, K. RACHUT, J. ZIEGLER, A. KLEIN, W. JAEGERMANN. Preparation of RuO₂/TiO₂ Mesoporous Heterostructures and Rationalization of Their Enhanced Photocatalytic Properties by Band Alignment Investigations. *Journal of Physical Chemistry C*, 117 (42), S. 22098–22110, 2013.

V. PFEIFER, P. ERHARDT, S. LI, K. RACHUT, J. MORASCH, J. BRÖTZ, P. RECKERS, T. MAYER, S. RÜHLE, A. ZABAN, I. M. SERO, J. BISQUERT, W. JAEGERMANN, A. KLEIN. Energy Band Alignment between Anatase und Rutile TiO₂. *Journal of Physical Chemistry Letters* 4 (23): S. 4182–4187, 2013.

- 2014 S. LI, F. CHEN, R. SCHAFRANEK, T. J. M. BAYER, K. RACHUT, A. FUCHS, S. SIOL, M. WEIDNER, M. HOHMANN, V. PFEIFER, J. MORASCH, C. GHINEA, E. ARVEUX, R. GÜNZLER, J. GASSMANN, C. KÖRBER, Y. GASSENBAUER, F. SÄUBERLICH, G. V. RAO, S. PAYAN, M. MAGLIONE, C. CHIRILA, L. PINTILIE, L. JIA, K. ELLMER, M. NADERER, K. REICHMANN, U. BÖTTGER, S. SCHMELZER, R. C. FRUNZA, H. URŠIČ, B. MALIČ, W. WU, P. ERHART, A. KLEIN. Intrinsic energy band alignment of functional oxides. *Physica Status Solidi – Rapid Research Letters* 1–6, 2014.
- S. HIRSCH, P. KOMISSINSKIY, S. FLEGE, S. LI, K. RACHUT, A. KLEIN, L. ALFF. Modification of energy band alignment and electric properties of Pt/Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃/Pt thin-film ferroelectric varactors by Ag impurities at interfaces. *Journal of Applied Physics* 115 (24): S. 4503–4510, 2014.
- K. RACHUT, C. KÖRBER, J. BRÖTZ, A. KLEIN. Growth and surface properties of epitaxial SnO₂. *Physica Status Solidi A* 211 (9): S. 1997–2004, 2014.
- 2015 S. HILLMANN, K. RACHUT, T. J. M. BAYER, S. LI, A. KLEIN. Application of atomic layer deposited Al₂O₃ as charge injection layer for high-permittivity dielectrics. *Semiconductor Science and Technology* 30 (2), 2015.
- 2018 O. DIEHL, M. SCHÖNFELDT, E. BROUWER, A. DIRKS, K. RACHUT, J. GASSMANN, K. GÜTH, A. BUCKOW, R. GAUSS, R. STAUBER, O. GUTFLEISCH. Towards an Alloy Recycling of Nd-Fe-B Permanent Magnets in a Circular Economy. *Journal of Sustainable Metallurgy* 4 (2), 2018.
- 2019 M. WEIDNER, A. FUCHS, T. J. M. BAYER, K. RACHUT, P. SCHNELL, G. K. DEYU, A. KLEIN. Defect Modulation Doping. *Advanced Functional Materials* 29 (14), 2019.
- K. RACHUT, T. J. M. BAYER, J. O. WOLFE, B. KMET, A. BENČAN, A. KLEIN. Off-Stoichiometry of Magnetron Sputtered Ba_{1-x}Sr_xO₃ Thin Films. *Physica Status Solidi B* 256 (10), 2019.

Konferenzbeiträge

- 2011 INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON INTEGRATED FUNCTIONALITIES, ISIF (Cambridge, England): Bottom electrode materials for BST thin film varactors – *Vortrag*
- 2012 ELECTROCERAMICS XIII (Enschede, Niederlande): The B/A ratio in tuneable BST thin films: evidence for two phase mixture and impact on dielectric properties – *Vortrag*
- 2013 13TH INTERNATIONAL CONFERENCE OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY (Limoges, Frankreich): Composition of (Ba,Sr)TiO₃ thin films: Dependence of deposition conditions and substrate orientation on the B/A ratio – *Vortrag*

Betreute Arbeiten

- 2011 S. VESTWEBER. Optische Charakterisierung von Bariumstrontiumtitanat. *Diplomarbeit*, 2011.
- 2012 J. MORASCH. Diskontinuierliche Änderung des Titangehaltes in STO- und BST-Dünnschichten in Abhängigkeit des Target-Substrat-Abstandes. *Diplomarbeit*, 2012.
- 2014 R. GÜNZLER. Untersuchung des Einflusses von Ta₂O₅- und Bi₂O₃-Pufferschichten auf die dielektrischen Eigenschaften von Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃-Dünnschichtvaraktoren. *Master-Thesis*, 2013.
- R. RUPP. Einfluss von Sauerstoffpartialdruck und Ort der Gaszuführung auf die Magnetron-Kathodenzerstäubung von SrTiO₃. *Bachelor-Thesis*, 2014.