

# Epitaktische BaTiO<sub>3</sub>-basierte Schichten für elektrokalorische Untersuchungen

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur  
(Dr.-Ing.)

vorgelegt

der Fakultät Maschinenwesen  
der Technischen Universität Dresden

von

Dipl.-Ing. Stefan Engelhardt  
geboren am 21. Januar 1985 in Dresden

Eingereicht am 02.10.2019

Die Dissertation wurde in der Zeit von Februar 2016 bis Oktober 2019 im Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden e.V. angefertigt.



**Gutachter(in):**

- 1. Prof. Dr. Kornelius Nielsch**  
Technische Universität Dresden
- 2. Prof. Dr. Kathrin Dörr**  
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- 3. Prof. Dr. Alexander Michaelis**  
Technische Universität Dresden

Die Dissertation wurde in der Zeit von Februar 2016 bis Oktober 2019 im Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden e.V. angefertigt und finanziell durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogrammes SPP 1599 unterstützt.

Eingereicht am 02.10.2019

Verteidigt am 17.09.2020



---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 Begriffserklärung.....	5
2.2 Konzept der elektrokalischen Kühlung.....	6
2.3 Ferroelektrizität.....	8
2.4 Relaxor-Ferroelektrika.....	11
2.5 Leitfähigkeit in ferroelektrischen Dünnschichten.....	16
2.6 Charakterisierung des elektrokalischen Effekts.....	17
2.7 Entwicklung elektrokalorischer Materialien.....	21
2.8 Eigenschaften BaTiO <sub>3</sub> -basierter Ferroelektrika.....	24
<b>3. Experimentelle Details</b>	<b>27</b>
3.1 Probenherstellung.....	27
3.2 Substrat und Pufferschicht.....	28
3.3 Probenaufbau.....	30
3.4 Messung der Polarisationshysterese.....	31
3.5 Indirekte Charakterisierung des elektrokalischen Effekts.....	35
<b>4. Eigenschaften epitaktischer BaZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>-Dünnschichten</b>	<b>39</b>
4.1 Schichtherstellung mit gepulster Laserdeposition.....	39
4.1.1 Einfluss des Sauerstoffhintergrunddrucks.....	40
4.1.2 Einfluss der Laserenergiedichte und Depositionstemperatur.....	51
4.1.3 Spannungszustand.....	53
4.1.4 Gefüge und Grenzflächen.....	55
4.2 Einfluss des Zr-Gehalts.....	57
4.2.1 Strukturelle Eigenschaften.....	58
4.2.2 Permittivität.....	60
4.2.3 Restleitfähigkeit.....	66
4.2.4 Polarisationshysterese.....	67
4.3 Indirekte Charakterisierung des elektrokalischen Effekts.....	71
4.3.1 Deformation von Hystereseschleifen.....	71
4.3.2 Temperatur- und Feldabhängigkeit der spezifischen Wärme.....	75
4.3.3 Einfluss der Datenauswertung.....	77
4.3.4 Einfluss des Zr-Gehalts.....	79
4.3.5 Einfluss der Top-Elektrode.....	82

---

<b>5. Ansätze zur direkten Charakterisierung des elektrokalendarischen Effekts</b>	<b>87</b>
5.1 Realisierung freitragender Schichten auf Silizium .....	87
5.2 Dünnschicht-Mess-Struktur .....	93
<b>6. Zusammenfassung</b>	<b>101</b>
<b>Anhang</b>	<b>107</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>111</b>

---

## Abkürzungsverzeichnis

Viele der verwendeten Abkürzungen leiten sich von englischsprachigen Begriffen ab, die jeweils in kursiver Schreibweise angegeben sind.

AFM	Atomkraftmikroskopie ( <i>atomic force microscopy</i> )
ALD	Atomlagenabscheidung ( <i>atomic layer deposition</i> )
At.-%	Atomprozent
BT	BaTiO <sub>3</sub>
BZT	BaZr <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub>
B12ZT	BaZr <sub>0,12</sub> Ti <sub>0,88</sub> O <sub>3</sub>
B20ZT	BaZr <sub>0,2</sub> Ti <sub>0,8</sub> O <sub>3</sub>
B30ZT	BaZr <sub>0,3</sub> Ti <sub>0,7</sub> O <sub>3</sub>
CP	Kritischer Punkt ( <i>critical point</i> )
EKE	Elektrokalorischer Effekt
FIB	Fokussierter Ionenstrahl ( <i>focused ion beam</i> )
FE	Ferroelektrische Probe
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie ( <i>high resolution transmission electron microscopy</i> )
IKP	Invarianter kritischer Punkt
LSCO	LaSr <sub>0,7</sub> Co <sub>0,3</sub> O <sub>3</sub>
MPB	Morphotrope Phasengrenze ( <i>morphotropic phase boundary</i> )
PLD	Gepulste Laserdeposition ( <i>pulsed laser deposition</i> )
PMN	Pb(Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>
PMN-PT	Pb(Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub> -PbTiO <sub>3</sub>
PNR	Polarer nanoskaliger Bereich ( <i>polar nano region</i> )
RoHS	<i>Restriction of hazardous substances</i>
RSM	Reziproke Gitterkarte ( <i>reciprocal space map</i> )
rlu	Reziproke Gittereinheiten ( <i>reciprocal lattice units</i> )
SRO	SrRuO <sub>3</sub>
STO	SrTiO <sub>3</sub>
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie ( <i>transmission electron microscopy</i> )
TB	Messkonfiguration zwischen oberer und unterer Elektrode ( <i>top-bottom</i> )
TT	Messkonfiguration zwischen zwei benachbarten oberen Elektroden ( <i>top-top</i> )
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie ( <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> )
XRD	Röntgendiffraktometrie ( <i>X-ray diffraction</i> )

---

## Symbolverzeichnis

$A$	Elektrodenfläche
$a, c$	Gitterparameter
$C$	CURIE-Konstante
$C_{PK}$	Kapazität des Plattenkondensators
$c$	Spezifische Wärme
$D$	Verlustfaktor
$d$	Schichtdicke
$d_{FE}$	Schichtdicke der ferroelektrischen Schicht
$d_{\parallel}$	Gitterparameter in der Schichtebene (in-plane)
$d_{\perp}$	Gitterparameter senkrecht zur Schichtebene (out-of-plane)
$E$	Elektrische Feldstärke
$E_c$	Koerzitivfeldstärke
$E_F$	FERMI-Energie
$E_{Imp}$	Imprint-Feldstärke
$E_L$	Energie der unteren Leitungsbandkante
$f_{Hyst}$	Messfrequenz für Polarisationsmessung
$f_{osz}$	Anregungsfrequenz für Kapazitätsmessung
$f_{Dep}$	Laserpuls-Wiederholrate
$I$	Elektrische Stromstärke
$j_{LS}$	Leckstromdichte bei statischer Leckstrommessung
$j_t$	Transiente Stromdichte
$P$	Polarisation
$P_r$	Remanente Polarisation
$P_s$	Sättigungspolarisation
$p_{O_2}$	Sauerstoffhintergrunddruck
$Q$	Elektrische Ladung
$Q_x, Q_y$	Koordinaten im reziproken Raum
$R$	Elektrischer Widerstand
$R_p$	Äquivalenter Parallelwiderstand für Verluste
$R_q$	Mittlere quadratische Rauigkeit
$S$	Entropie
$T$	Temperatur
$T_B$	BURNS-Temperatur



---

$T_C$	CURIE-Temperatur
$T_{\text{Dep}}$	Depositionstemperatur
$T_f$	Einfrier-Temperatur ( <i>freezing temperature</i> )
$T_m$	Temperatur der maximalen Permittivität
$t$	Zeit
$t_{\text{KOH}}$	Ätzdauer in KOH-Lösung
$t_{\text{Puls}}$	Pulsdauer bei Messung der Polarisationshysterese
$U$	Elektrische Spannung
$U_{\text{Ext}}$	Äußere elektrische Spannung
$U_K$	Kontaktpotential
$U_{\text{osz}}$	Kleinsignalamplitude bei Kapazitätsmessung
$w$	Laserenergiedichte
$x$	Stoffmengenanteil
$\alpha$	Thermischer Ausdehnungskoeffizient
$\Delta E$	Feldstärkeänderung
$\Delta S$	Isotherme Entropieänderung
$\Delta T$	Adiabatische Temperaturänderung
$\Delta T/\Delta E$	Elektrokalorische Stärke
$\varepsilon$	Permittivität
$\varepsilon_0$	Elektrische Feldkonstante
$\varepsilon_r$	Relative Permittivität
$\Theta$	CURIE-WEISS-Temperatur
$\theta$	Beugungswinkel
$\rho$	Massendichte
$\tau$	Normalisierte Temperatur
$\Phi_B$	Höhe der SCHOTTKY-Barriere
$\Phi_{\text{HL}}, \Phi_{\text{M}}$	Austrittsarbeit des Halbleiters bzw. des Metalls
$\varphi$	Drehwinkel bei der Texturanalyse
$\chi$	Elektronenaffinität des Halbleiters
$\psi$	Kippwinkel bei der Texturanalyse
$\omega$	Kreisfrequenz



---

# 1. Einleitung

Eine der zentralen Herausforderungen des 21. Jahrhunderts ist die zunehmende globale Erwärmung. Diese ist eng mit der erhöhten Konzentration von Treibhausgasen wie Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) in der Atmosphäre verbunden <sup>[1-3]</sup>. Etwa acht Prozent der globalen Treibhausgasemissionen werden durch die Kältetechnik verursacht, die alle Formen von Kühlsystemen, Klimaanlage und Wärmepumpen umfasst <sup>[4]</sup>. Die Emissionen resultieren einerseits aus der direkten Freisetzung von Treibhausgasen wie Fluorchlorkohlenwasserstoffen und Fluorkohlenwasserstoffen, die als Kältemittel verwendet werden und teilweise eine bis zu tausendfach höhere Wirkung auf die Erderwärmung haben als  $\text{CO}_2$ . Zum anderen treten indirekte Emissionen auf, die durch die Erzeugung der für den Betrieb der Kälteanlagen benötigten Energie entstehen. Für den Zeitraum zwischen 2000 und 2100 wurde zudem prognostiziert, dass der weltweite Energiebedarf für Klimaanlage noch stark ansteigen wird <sup>[5]</sup>.

Festkörper-basierte Kühlkreisläufe, in denen ausgeprägte Entropieänderungen durch kalorische Effekte im Bereich von Phasenübergängen induziert werden, benötigen für den direkten Betrieb keine schädlichen Treibhausgase, versprechen eine höhere Energieeffizienz als konventionelle Kompressionskältemaschinen und bieten darüber hinaus eine gute Skalierbarkeit zu kleinen Abmessungen, die eine Kühlung von Mikrosystemen ermöglichen kann <sup>[6-8]</sup>. Kalorische Effekte sind reversible thermische Änderungen in einem Material, die durch äußere Felder induziert werden <sup>[9]</sup>. Diese thermischen Änderungen werden durch die adiabatische Temperatur- sowie die isotherme Entropieänderung ( $\Delta T$  bzw.  $\Delta S$ ) beschrieben und je nach Art des äußeren Feldes als magneto-, elektro- oder elastokalorischer Effekt bezeichnet. Beim Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes erhöhen sich in polaren Kristallen das Dipolmoment und damit auch die Polarisierung. Unter adiabatischen Bedingungen kompensiert das System die Ausrichtung der Dipole mit einem Anstieg der Temperatur, um die Gesamtentropie des Systems konstant zu halten. Gleichermaßen resultiert die Kühlung in elektrokalorischen Kühlkreisläufen aus einer adiabatischen Depolarisation <sup>[10]</sup>. Gegenüber Kühlsystemen, die auf dem magnetokalorischen Effekt beruhen, zeichnen sich elektrokalorik-basierte Systeme dadurch aus, dass elektrische Felder vergleichsweise einfach gehandhabt und kostengünstig erzeugt werden können <sup>[11]</sup>.

Bekannt ist der elektrokalorische Effekt (EKE) bereits seit 1930, doch die induzierten thermischen Änderungen waren lange Zeit zu gering, um damit Kühlanwendungen zu realisieren. Mischenko et al. entdeckten 2006 einen ausgeprägten EKE ( $|\Delta T| = 12 \text{ K}$ ) im Bereich des Phasenübergangs von ferroelektrischen  $\text{PbZr}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_3$ -Dünnschichten <sup>[12]</sup>. Diese und ähnliche Untersuchungen an ferroelektrischen Polymer-Dünnschichten <sup>[13]</sup> lösten ein bis heute andauerndes Forschungsinteresse aus. Die seither in Dünnschichten verschiedener Materialsysteme

beobachteten hohen adiabatischen Temperaturänderungen resultieren aus großen Änderungen des angelegten elektrischen Feldes, da Dünnschichten oftmals eine höhere Durchschlagsfestigkeit aufweisen als entsprechende Massivmaterialproben. Zudem tritt ein starker EKE bevorzugt im Bereich eines Phasenübergangs auf, da dort große Entropieänderungen möglich sind und die Phasenumwandlung durch das elektrische Feld induziert werden kann.

Besonders ausgeprägte elektrokalendarische Eigenschaften wurden für bleihaltige Oxide mit Perowskit-Struktur gefunden. Durch die Toxizität von Blei und bleihaltigen Verbindungen fallen diese Materialien jedoch unter die RoHS-Richtlinien (englisch: Restriction of Hazardous Substances, RoHS), dementsprechend gibt es viele Bestrebungen, sie durch umweltverträglichere Stoffe zu ersetzen <sup>[14]</sup>. Für BaTiO<sub>3</sub> wurde ein für bleifreie Perowskite relativ starker EKE in der Nähe des CURIE-Punktes an Einkristallen ( $|\Delta T| = 1 \text{ K}$ ) <sup>[15]</sup>, keramischen Proben ( $|\Delta T| = 1,4 \text{ K}$ ) <sup>[16]</sup> und Keramikvielschicht-Kondensatoren ( $|\Delta T| = 7,1 \text{ K}$ ) <sup>[17]</sup> beobachtet. Diese Effekte können jedoch nur in einem relativ schmalen Temperaturintervall in der Nähe von 130 °C erreicht werden, was für Kühlanwendungen ungünstig ist <sup>[18,19]</sup>. Durch die Verwendung von Feststofflösungen wie BaZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (BZT) können die Phasenübergangstemperaturen je nach gewähltem Zr-Gehalt ( $x$ ) variiert und ein  $|\Delta T| = 4 \text{ K}$  in einem breiten Bereich nahe Raumtemperatur erreicht werden <sup>[20]</sup>. Zudem weist das quasi-binäre Zustandsdiagramm von BZT für  $x \approx 0,15$  einen invarianten kritischen Punkt auf und für  $x > 0,25$  setzt ein relaxor-artiges Verhalten ein <sup>[21]</sup>. Diese Besonderheiten wurden in der Literatur als Schlüsseigenschaften zur Maximierung des EKEs identifiziert <sup>[19]</sup>.

In der vorliegenden Arbeit werden BZT-Dünnschichten hergestellt, um die vielversprechenden Eigenschaften dieses Materialsystems näher zu untersuchen und um ein besseres Verständnis der zugrundeliegenden physikalischen Vorgänge zu erlangen, da dies für die Weiterentwicklung elektrokalendarischer Materialien essentiell ist. Dazu wird ein epitaktisches Schichtwachstum angestrebt, um ein möglichst klar definiertes Gefüge zu erhalten und so den Zusammenhang zwischen mikrostrukturellen, ferroelektrischen und elektrokalendarischen Eigenschaften besser zu verstehen.

Zur Herstellung epitaktischer Dünnschichten hat sich die gepulste Laserdeposition etabliert, da dieses Verfahren ein stöchiometrisches Schichtwachstum ermöglicht und sich durch einen vergleichsweise einfachen Versuchsaufbau auszeichnet. Die Herausforderung bei der Deposition von oxidischen Dünnschichten ist, die Prozessparameter so zu wählen, dass die Bildung der angestrebten Perowskitstruktur nicht vom Wachstum sekundärer Phasen begleitet wird. Der Versuchsaufbau der verwendeten Depositionsanlage und die zur Charakterisierung der Dünnschichten eingesetzten Untersuchungsmethoden werden in Kapitel 3 dieser Arbeit beschrieben.

---

In Kapitel 4 werden zunächst die Einflüsse der Depositionsparameter und der Zusammensetzung auf die strukturellen Eigenschaften dargestellt. Danach werden die Ergebnisse der elektrischen Charakterisierung für Proben betrachtet, die mit optimierten Depositionsbedingungen abgeschieden wurden. Die Entropie- und Temperaturänderung, die durch den EKE in einem Material erreicht werden kann, ist über eine indirekte Methode zugänglich, bei der die elektrokalorischen Eigenschaften aus temperatur- und feldabhängigen Polarisationsmessungen berechnet werden. Die Anwendbarkeit und die Genauigkeit dieser Charakterisierungsmethode wird aktuell kontrovers in der Literatur diskutiert <sup>[22]</sup>. In der vorliegenden Arbeit werden daher mögliche Fehlerquellen dieser Methode betrachtet, bevor auf die indirekt bestimmten elektrokalorischen Eigenschaften der hergestellten BZT-Schichten eingegangen wird. Zudem werden in Kapitel 5 zwei Ansätze für die direkte Charakterisierung des EKEs in Dünnschichten beschrieben. Abschließend werden die Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst.

In diese Arbeit sind Ergebnisse meiner 2015 der Fakultät Maschinenwesen der Technischen Universität Dresden vorgelegten Diplomarbeit „Strukturelle und ferroelektrische Eigenschaften von epitaktischen  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ “ eingegangen. Zudem wurden Teilergebnisse des vorliegenden Manuskripts in folgenden Publikationen vorab veröffentlicht:

Engelhardt, S. ; Molin, C. ; Gebhardt, S. ; Fähler, S. ; Nielsch, K. ; Hühne, R.:  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  Epitaxial Thin Films for Electrocaloric Investigations. In: *Energy Technology* Bd. 6 (2018), S. 1526–1534

Engelhardt, S. ; Mietschke, M. ; Molin, C. ; Gebhardt, S. ; Fähler, S. ; Nielsch, K. ; Hühne, R.: Structural and Ferroelectric Properties of Epitaxial  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  Thin Films. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* Bd. 49 (2016), S. 495303



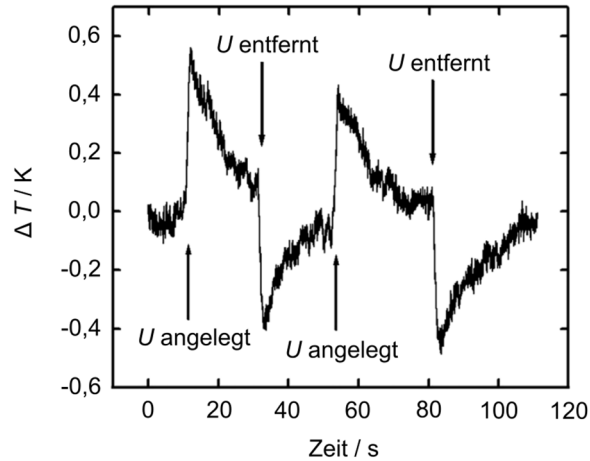
---

## 2. Grundlagen

### 2.1 Begriffserklärung

Der elektrokalorische Effekt ist eine reversible Temperaturänderung ( $\Delta T$ ), die in polaren Materialien durch das Anlegen bzw. Entfernen eines elektrischen Feldes induziert wird <sup>[10]</sup>. Dieses Phänomen lässt sich beispielsweise durch eine direkte Temperaturmessung experimentell nachweisen, bei der in Abhängigkeit von der Zeit eine elektrische Spannung  $U$  angelegt und somit ein elektrisches Feld im Material erzeugt wird. Eine solche Messung, in der ein auf Bariumtitanat basierender Vielschichtkondensator untersucht wurde, ist in Abb. 2-1 dargestellt. Auf das Anlegen der elektrischen Spannung folgt unmittelbar ein Temperaturanstieg in der Probe und beim Entfernen der Spannung kühlt sich die Probe schlagartig ab. Dieses Verhalten resultiert aus Entropieänderungen im System, die durch das äußere elektrische Feld hervorgerufen werden. Nach einigen Sekunden stellt sich jeweils wieder die Ausgangstemperatur ein, da ein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet. Die Entropie eines Systems setzt sich aus Dipolbeiträgen und thermischen Beiträgen zusammen. Wenn ein elektrisches Feld an ein polarisierbares Material angelegt wird, führt dies zu einer Ausrichtung der Dipole entlang der Feldrichtung und somit zu einer Verringerung der Dipolentropie. Da unter adiabatischen Bedingungen die Änderung der Gesamtentropie gleich null sein muss, findet gleichzeitig eine Erhöhung der thermischen Entropie statt, wodurch die Gitterschwingungen zunehmen und sich die Temperatur im Material erhöht. In entgegengesetzter Weise geht beim Entfernen des äußeren Feldes die Ordnung der Dipole zurück und die Temperatur im Material nimmt ab.

Der EKE wurde 1930 mit qualitativen Messungen an Seignettesalz <sup>[23]</sup> erstmals nachgewiesen. Die dabei und in anderen Massivmaterialien beobachteten  $|\Delta T|$ -Werte waren aber gering, eine Anwendung des EKE erschien unrealistisch und das Interesse an diesem Thema war daher über die folgenden Jahrzehnte eher gering. Untersuchungen an  $\text{PbZr}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_3$ - <sup>[12]</sup> und ferroelektrischen Polymer-Schichten <sup>[13]</sup>, in denen ein sehr ausgeprägter EKE beobachtet wurde, lösten ein bis heute andauerndes Forschungsinteresse aus. Die seither in Dünnschichten verschiedener Materialsysteme beobachteten hohen  $|\Delta T|$ -Werte sind einerseits auf große Änderungen des angelegten elektrischen Feldes zurückzuführen, die nur durch eine im Vergleich zum jeweiligen Massivmaterial sehr hohe Durchschlagsfestigkeit der Dünnschichten realisierbar ist. Zum anderen tritt ein ausgeprägter EKE vor allem in der Nähe eines Phasenüberganges auf, da dort die Polarisation leicht von einem elektrischen Feld beeinflusst werden kann. Zudem kann der Phasenübergang durch das elektrische Feld induziert werden.



**Abb. 2-1:** Direkte Messung der adiabatischen Temperaturänderung ( $\Delta T$ ) eines BaTiO<sub>3</sub>-basierten Keramikvielschicht-Chipkondensators <sup>[24]</sup>.

Der inverse<sup>1</sup> EKE ist dadurch gekennzeichnet, dass sich ein dielektrisches Material unter adiabatischen Bedingungen durch das Anlegen eines elektrischen Feldes abkühlt und es sich beim Entfernen des Feldes erwärmt <sup>[25]</sup>. Experimentell wurde der inverse EKE in antiferroelektrischen Materialien <sup>[26-28]</sup> sowie in ferroelektrischen Materialien <sup>[29,30]</sup> gefunden, die Übergänge zwischen unterschiedlichen ferroelektrischen Phasen mit voneinander abweichenden Richtungen der spontanen Polarisation aufweisen.

## 2.2 Konzept der elektrokalischen Kühlung

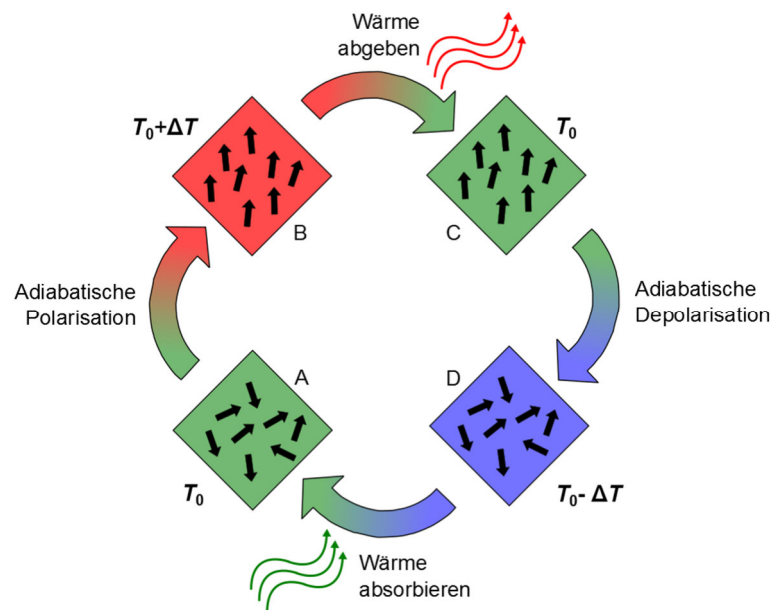
Fähler et al. <sup>[11]</sup> beschreiben, wie der EKE für Kühlanwendungen genutzt werden könnte. Demnach kann eine Kühlwirkung erreicht werden, wenn die Entropie  $S$  eines elektrokalischen Materials gezielt gesteuert wird. Dies ist insbesondere an Phasenübergängen möglich, an denen zwei Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht stehen und deren freie Energie damit gleich ist. Einen Beitrag zur freien Energie stellt dabei der Term  $T\Delta S$  (Temperatur  $T$  und Änderung der Entropie  $\Delta S$ ) dar, während die Anwesenheit eines äußeren elektrischen Feldes einen weiteren Beitrag durch  $P\Delta E$  (Polarisation  $P$  und Änderung der Feldstärke  $\Delta E$ ) liefert. Letzterer Beitrag kann genutzt werden, um mit einem äußeren Feld die Entropie des Kühlmediums zu steuern und so eine Temperaturänderung des Systems zu erreichen. Besonders große Entropie- bzw. Temperaturänderungen können erzielt werden, wenn durch das äußere Feld

<sup>1</sup> In der Literatur wird gleichbedeutend auch der Begriff „negativer“ EKE verwendet. Hier wird das beschriebene Verhalten als „invers“ bezeichnet, da das eigentliche Vorzeichen der elektrokalischen Erregungsantwort abhängig davon ist, ob die Stärke des äußeren Feldes zu- oder abnimmt.



ein Phasenübergang im Kühlmedium induziert wird. Für eine Kühlanwendung bei Raumtemperatur ist dazu allerdings ein diffusionsloser Phasenübergang erforderlich, wie er beispielsweise in Ferroelektrika beim Übergang der paraelektrischen Hochtemperaturphase in eine ferroelektrische Tieftemperaturphase stattfindet.

Eine Anwendung des EKE in Form eines Kühlkreislaufes wurde von verschiedenen Autoren beschrieben <sup>[6,10,11,19,31]</sup> und ist schematisch in Abb. 2-2 dargestellt. Neben dem hier gezeigten BRAYTON-Kreislauf gibt es noch weitere Varianten wie den CARNOT- oder den ERICSSON-Kreislauf. Zum besseren Verständnis werden die zuvor erwähnten feldinduzierten Phasenübergänge dabei nicht berücksichtigt. Im Zustand A wird ein äußeres elektrisches Feld an ein elektrokalendarisches Material mit der Temperatur  $T_0$  angelegt. In dessen Inneren werden die Dipole durch das Feld ausgerichtet, wodurch der Beitrag der Polarisation an der Gesamtentropie reduziert wird. Da der Vorgang adiabatisch erfolgt, muss der thermische Beitrag zur Gesamtentropie zunehmen und die Temperatur auf  $T_0 + \Delta T$  ansteigen (B). Im nächsten Schritt wird Wärme an eine Wärmesenke abgegeben und das Material kühlt sich wieder auf  $T_0$  ab (C). Die folgende adiabatische Depolarisierung erhöht die Dipolentropie des Materials und senkt daher dessen Temperatur auf  $T_0 - \Delta T$  (D). Der Kühlkreislauf wird geschlossen, indem das Material Wärme von der Wärmequelle absorbiert und wieder  $T_0$  erreicht.



**Abb. 2-2:** Skizze eines elektrokalendarischen Kühlkreislaufes in Anlehnung an <sup>[11]</sup>.

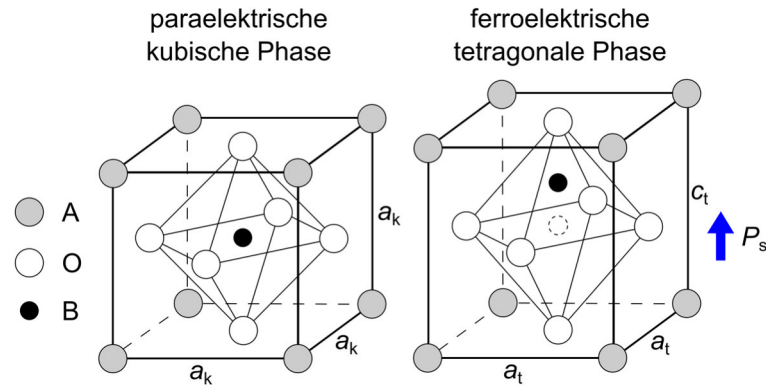
### 2.3 Ferroelektrizität

Ausgeprägte elektrokalarische Effekte wurden vor allem in ferroelektrischen Materialien beobachtet. In diesem Kapitel wird daher zunächst der Begriff der Ferroelektrizität eingeführt. Ein Material ist ferroelektrisch, wenn es eine spontane Polarisation aufweist, die ohne äußeren Einfluss mindestens zwei Gleichgewichtsorientierungen hat, zwischen denen durch das Anlegen eines externen elektrischen Feldes umgeschaltet werden kann <sup>[32]</sup>. Ferroelektrika durchlaufen typischerweise einen strukturellen Phasenübergang von einer paraelektrischen Hochtemperaturphase in eine ferroelektrische Tieftemperaturphase. Die Umwandlungstemperatur wird analog zum Ferromagnetismus als CURIE-Punkt mit  $T_C$  bezeichnet. Der Übergang kann sowohl diskontinuierlich (erster Ordnung) als auch kontinuierlich (zweiter Ordnung) erfolgen. Oberhalb von  $T_C$  folgt die Permittivität  $\varepsilon$  dem CURIE-WEISS-Gesetz:

$$\varepsilon = \frac{C}{T - \Theta} \quad (1)$$

Hierbei bezeichnen  $\Theta$  die CURIE-WEISS-Temperatur ( $\Theta \leq T_C$ ) und  $C$  die material-spezifische CURIE-Konstante. In der Nähe des ferroelektrischen Phasenübergangs weisen Ferroelektrika anomale dielektrische, elastische und thermische Eigenschaften auf, die zu einer deutlichen Änderung der spontanen Polarisation und der Entropie führen. Die Permittivität erreicht Werte zwischen einigen Hundert und einigen Tausend und ist eine charakteristische Kenngröße für Ferroelektrika <sup>[33]</sup>.

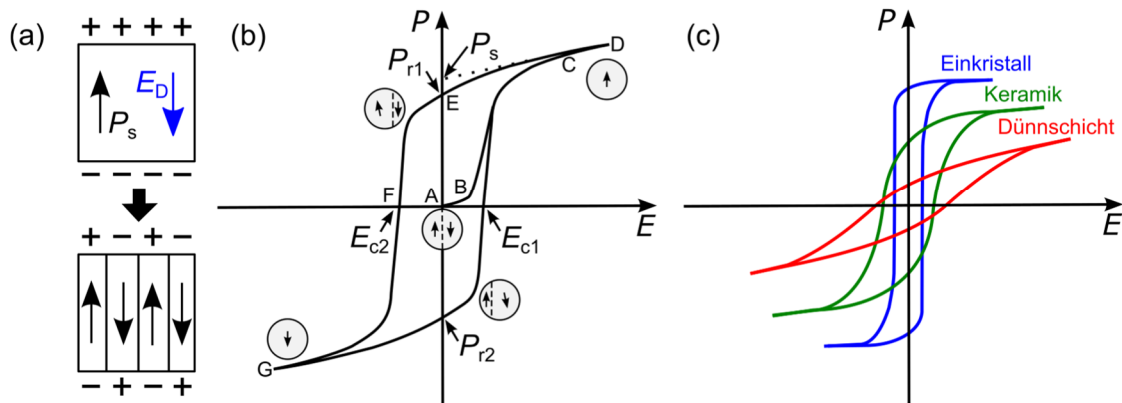
Für Ferroelektrika mit Perowskit-Struktur kommt es beim Übergang von der paraelektrischen in die ferroelektrische Phase zu einer Verschiebung der Ladungsschwerpunkte verschiedener Ionenuntergitter. Perowskite weisen die generelle chemische Formel  $ABO_3$  auf, ein typischer Vertreter ist Bariumtitanat ( $BaTiO_3$ , BT). Die kubische und tetragonale Elementarzelle der Perowskit-Struktur sind schematisch in Abb. 2-3 dargestellt. Bei BT besetzen  $Ba^{2+}$ -Kationen das A-Untergitter und  $Ti^{4+}$ -Kationen das B-Untergitter. Die Sauerstoffionen nehmen eine flächenzentrierte Position in der Elementarzelle ein. Die Struktur kann auch als ein  $BO_6$ -Oktaeder aufgefasst werden, der von A-Kationen umgeben ist. In der kubischen Elementarzelle kompensieren sich die Ladungsbeiträge der einzelnen Ionenuntergitter, sodass kein Dipolmoment existiert. Beim Übergang von der paraelektrischen in die ferroelektrische Phase ( $T_C = 130^\circ C$ ) wird die Elementarzelle tetragonal verzerrt ( $a_t < a_c < c_t$ ), wobei das zentrale Ti-Atom zusätzlich verschoben wird. Deshalb kompensieren sich die Ladungsbeiträge der Ionenuntergitter nicht länger und ein elektrisches Dipolmoment entsteht <sup>[33]</sup>. Die damit verbundene spontane Polarisation ( $P_s$ ) ist parallel zur  $c$ -Achse des Kristalls orientiert.



**Abb. 2-3:** Kubische und tetragonale Elementarzelle der Perowskit-Struktur.

Die drei Gitterachsen der kubischen Elementarzelle (vgl. Abb. 2-3) sind äquivalent, dadurch ist das Auftreten der spontanen Polarisation  $P_s$  am Phasenübergang entlang jeder dieser Achsen gleich wahrscheinlich und es gibt sechs mögliche Orientierungen für  $P_s$  in der tetragonalen Struktur. Die mechanischen und elektrostatischen Randbedingungen in der Probe bestimmen, in welcher Richtung sich  $P_s$  lokal ausbildet. Bereiche mit homogener Polarisation innerhalb des Kristalls werden als ferroelektrische Domänen bezeichnet. Die Domänenbildung findet statt, um die elektrostatische Energie des entstehenden Depolarisationsfeldes  $E_D$  und die verzerungsbedingte elastische Energie des Kristalls zu minimieren (vgl. Abb. 2-4 (a)). Ein Depolarisationsfeld entsteht, da das Auftreten von  $P_s$  mit der Bildung von Oberflächenladungen verbunden ist. In einem äußeren elektrischen Feld erfolgt die Umkehr des makroskopischen Dipolmoments durch Nukleation und Wachstum von günstig zur Feldrichtung orientierten Domänen. Die Polarisation nach Entfernen des äußeren  $E$ -Feldes wird als remanente Polarisation ( $P_r$ ) bezeichnet. Der Betrag von  $P_r$  ist abhängig von der Kristallstruktur, wird aber auch maßgeblich vom Gefüge beeinflusst.

Als Konsequenz der Bildung und Bewegung von Domänenwänden entsteht eine für Ferroelektrika charakteristische  $P$ - $E$ -Hystereseschleife, die schematisch in Abb. 2-4 (b) dargestellt ist. Bei geringer Feldstärke  $E$  des äußeren Feldes steigt die Polarisation zunächst linear an (A→B), da die Feldstärke noch nicht ausreicht, um eine Umordnung ungünstig orientierter Domänen zu erreichen. Mit weiter steigender Feldstärke wachsen günstig zum Feld orientierte Domänen auf Kosten der anderen Domänen, was durch einen starken Anstieg der Polarisation gekennzeichnet ist (B→C). Nach der vollständigen Umorientierung zeigt sich wieder ein linearer Zusammenhang zwischen der Polarisation und der Feldstärke (C→D). Der Schnittpunkt der Extrapolation des Segments C→D mit der Polarisationsachse beschreibt die spontane Polarisation  $P_s$ . Bei Zurücknahme des angelegten elektrischen Feldes klappt ein Teil der Domänen in ihre ursprüngliche Orientierung zurück, bei Erreichen von  $E = 0$  bleibt jedoch eine remanente Polarisation  $P_{r1}$  erhalten (E). Um die



**Abb. 2-4:** (a) Bildung von  $180^\circ$  Domänenwänden in Ferroelektrika; (b) Schematische ferroelektrische  $P$ - $E$ -Hystereseschleife <sup>[32]</sup>, die Kreise mit den Pfeilen symbolisieren den Polarisationszustand des Materials bei der jeweiligen Feldstärke, die Symbole werden im Text erläutert; (c) Schematische  $P(E)$ -Kurven für ferroelektrische Dünnschichten, Keramiken und Einkristalle <sup>[34]</sup>.

Polarisation wieder auf null zu bringen, muss ein Feld in umgekehrter Richtung angelegt werden (F). Die dazu notwendige Feldstärke wird als Koerzitivfeldstärke  $E_{c2}$  bezeichnet. Eine weitere Erhöhung der Feldstärke in diese Richtung führt zu einer erneuten Umorientierung der Domänen und schließlich zum Erreichen des Sättigungsbereiches (G). Um eine vollständige  $P$ - $E$ -Schleife zu erhalten, wird die Feldstärke wieder auf null gebracht und erneut in umgekehrter Richtung erhöht.

Zwischen dem Polarisationsverhalten von Massiv- und Dünnschichtproben desselben ferroelektrischen Materials gibt es deutliche Unterschiede. In Abb. 2-4 (c) sind schematische Hystereseschleifen für ferroelektrische Einkristalle, Keramiken und Dünnschichten dargestellt. Die maximal erreichbare Polarisation ist in Einkristallen größer als in Keramiken und Dünnschichten. In polykristallinen Materialien limitiert die zufällige Orientierung der Kristallite das Ausmaß, bis zu dem sich die spontane Polarisation durch ein äußeres Feld gleichmäßig ausrichten lässt. Zudem ist der maximal erreichbare Polarisationswert durch eine blockierte Umpolung von  $90^\circ$ -Domänen beschränkt, da für diese eine Deformation des jeweiligen Kornes notwendig wäre, was durch die umliegenden Körner aber verhindert wird <sup>[35]</sup>. Für Keramiken und Schichten ändert sich daher in Abhängigkeit von der Korngröße sowohl die innere Spannungsverteilung als auch die Domänenkonfiguration, woraus sich unterschiedliche dielektrischen Eigenschaften und unterschiedliche Hystereseschleifen ergeben <sup>[36]</sup>. In Dünnschichten wird die Umpolung der Domänen zusätzlich durch die feste Grenzfläche zum Substrat eingeschränkt. Die inneren Spannungen in Keramiken und Dünnschichten können nach Entfernen des äußeren Feldes eine Rückkehr zur ursprünglichen Domänenkonfiguration bewirken, was sich in der großen Differenz zwischen remanenter Polarisation und dem Sättigungsbereich zeigt <sup>[34]</sup>. Eine weitere Besonderheit in Dünnschichten ist, dass die Koerzitivfeldstärke deut-

lich größer sein kann als in entsprechenden Massivmaterialien und dass eine Korrelation zur Schichtdicke besteht. Dies ist unter anderem auf eine Verarmungs-Randzone in der ferroelektrischen Schicht zurückzuführen, die das Nukleationsverhalten von Domänenwänden beim Umpolen wesentlich beeinflusst <sup>[37]</sup>. Randbereiche mit einer niedrigen Permittivität innerhalb der ferroelektrischen Dünnschicht können die Form der Hystereseschleife zusätzlich beeinflussen, da diese zu einer unvollständigen Kompensation des Depolarisationsfeldes führen <sup>[32]</sup>.

Ideale  $P$ - $E$ -Hystereseschleifen sind symmetrisch zum Koordinatenursprung, das heißt es gilt  $|E_{c1}| = |E_{c2}|$  und  $|P_{r1}| = |P_{r2}|$ . Ein häufig zu beobachtender Effekt ist eine seitliche Verschiebung der Kurve entlang der Abszissenachse. Diese Eigenschaft wird als Imprint bezeichnet. Der Imprint-Effekt kann aus einer Ausrichtung von Defektdipolen<sup>2</sup> an der vorhandenen Domänenstruktur resultieren <sup>[40,41]</sup>. In ferroelektrischen Dünnschichten wird der Imprint-Effekt zudem häufig durch eine dielektrische Randzone zwischen ferroelektrischer Schicht und Elektrode verursacht, in der sich Ladungen befinden, die dem äußeren Anregungsfeld nicht folgen können <sup>[42]</sup>. Demnach entsteht durch diese Ladungen ein inneres Feld, das zur Verschiebung der  $P$ - $E$ -Kurve führt. Verschiedene Modellvorstellungen für die Entstehung des Imprint-Verhaltens in Dünnschichten wurden beispielweise von Grossmann et al. sowie von Trithavaseek zusammengefasst <sup>[42,43]</sup>. Der Imprint-Effekt kann zudem auftreten, wenn die ferroelektrische Schicht mit zwei Elektroden kontaktiert wird, die unterschiedliche Austrittsarbeiten aufweisen <sup>[41]</sup>. Dadurch entsteht ein Kontaktpotential, das über der ferroelektrischen Schicht abfällt, wenn die Elektroden kurzgeschlossen werden. Unterschiedliche Austrittsarbeiten können aus der Verwendung unterschiedlicher Elektrodenmaterialien resultieren oder auf verschiedene Herstellungsbedingungen der Elektroden zurückgeführt werden <sup>[44]</sup>.

## 2.4 Relaxor-Ferroelektrika

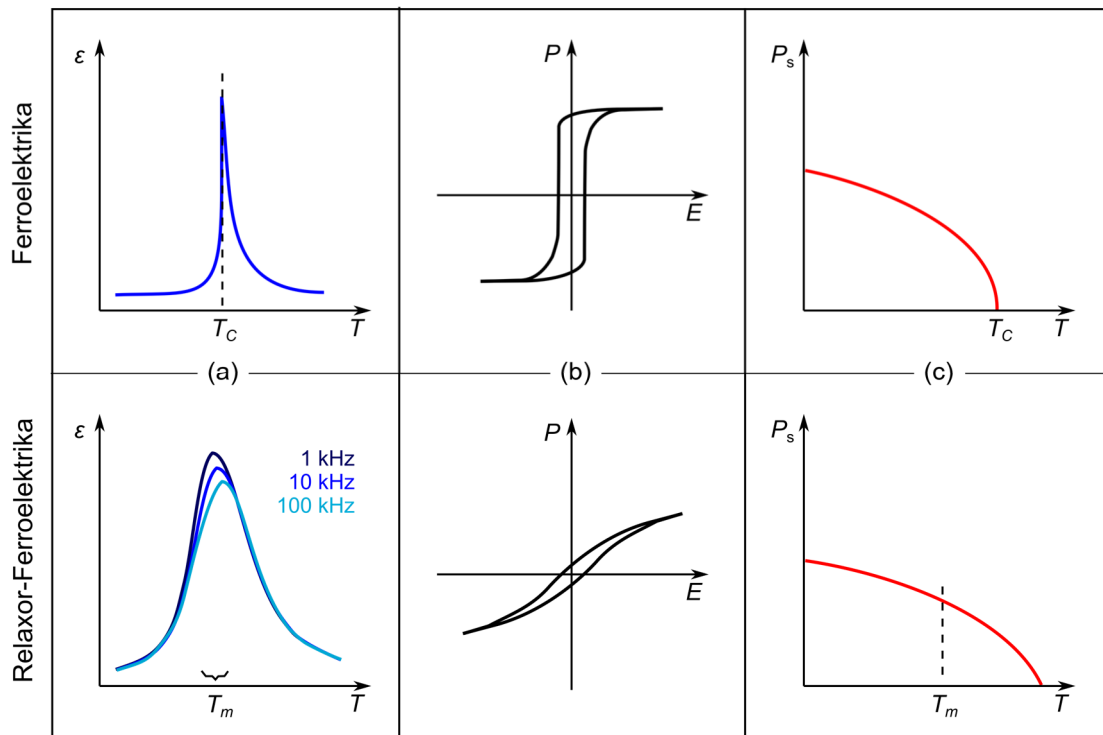
Relaxor-Ferroelektrika (Relaxoren), die ursprünglich als Ferroelektrika mit diffusem Phasenübergang bezeichnet wurden und gegenüber konventionellen Ferroelektrika besondere Eigenschaften aufweisen, wurden erstmals durch Smolenskii et al. <sup>[45,46]</sup> an Feststofflösungen mit Perowskit-Struktur wie  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN) untersucht. Sie zeichnen sich durch drei Hauptmerkmale aus <sup>[47]</sup>: i) Die Permittivität erreicht, wie für ein konventionelles Ferroelektrikum im Bereich von  $T_C$ , einen hohen

---

<sup>2</sup> Defektdipol ist ein Oberbegriff, der jegliche Art von Defektcomplexen beschreibt, die durch eine Wechselwirkung von zwei oder mehr unterschiedlich geladenen Punktdefekten im Kristallgitter unter Energiegewinn gebildet werden <sup>[38]</sup>. In Ferroelektrika sind dies typischerweise Komplexe bestehend aus einem Akzeptordefekt und einer Sauerstoffleerstelle oder einem Donatordefekt und einer Ionenleerstelle <sup>[32,39]</sup>.

Maximalwert, der aber keinen klassischen ferroelektrischen Phasenübergang markiert, da sich die Temperatur, bei die Permittivität maximal wird ( $T_m$ ), mit steigender Messfrequenz zu höheren Temperaturen verschiebt. Dieser Unterschied wird in Abb. 2-5 (a) gezeigt. ii) Bei niedrigen Temperaturen und ausreichend großen Wechselfeldern ist für Relaxoren eine dielektrische Hysterese zu beobachten. Dieses Hystereseverhalten verschwindet oberhalb von  $T_m$  nicht abrupt, wie es bei klassischen Ferroelektrika der Fall ist, sondern geht mit steigender Temperatur langsam in ein nichtlineares Verhalten über. Im Vergleich zu klassischen Ferroelektrika weisen Relaxoren eine eher schmale Polarisationshysterese mit niedrigeren  $P_r$ - und  $P_s$ -Werten auf. Die Unterschiede hinsichtlich der  $P(E)$ - und  $P_s(T)$ -Abhängigkeiten sind in Abb. 2-5 (b) und (c) dargestellt. iii) Selbst bei sehr niedrigen Temperaturen können mit entsprechenden Untersuchungen keine optische Anisotropie oder Röntgen-Linienaufspaltung als Beleg für das Vorhandensein von ferroelektrischen Domänen nachgewiesen werden.

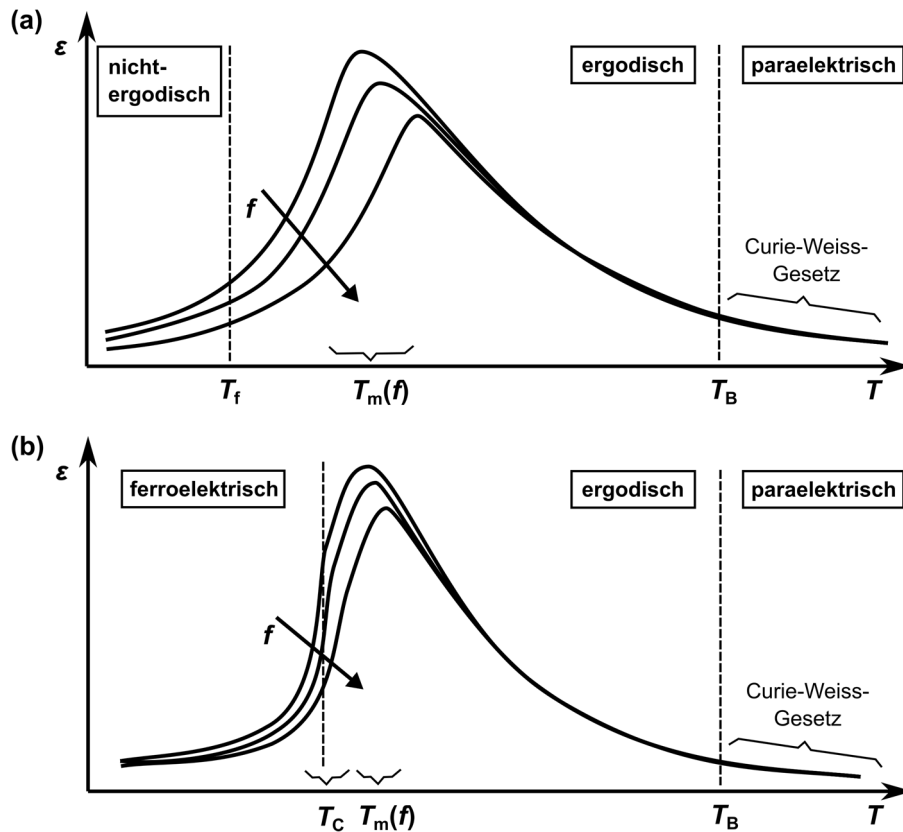
Der strukturelle Ursprung der besonderen physikalischen Eigenschaften der Relaxor-Ferroelektrika ist trotz zahlreicher Untersuchungen bis heute noch nicht vollständig verstanden. Verschiedene Übersichtsartikel geben einen ausführlichen Einblick in die komplexe Thematik und beschreiben die verschiedenen Modellvorstellungen [47–56]. Alle existierenden Modelle haben gemeinsam, dass sie von einer



**Abb. 2-5:** Vergleich der (a) temperaturabhängigen Permittivität ( $\epsilon(T)$ ), (b) Polarisationshysterese ( $P(E)$ ) und (c) spontanen Polarisation ( $P_s(T)$ ) von klassischen Ferroelektrika und Relaxor-Ferroelektrika. Darstellung in Anlehnung an [49].

Unordnung in der Besetzung von kristallographisch äquivalenten Gitterplätzen und von dem Vorhandensein von polaren nanoskaligen Bereichen (englisch: polar nano regions, PNRs) ausgehen <sup>[51]</sup>. Die Modelle können demnach grundsätzlich in zwei Kategorien unterteilt werden. Einerseits werden PNRs als polare Bereiche in einer unpolaren Matrix aufgefasst. Zum anderen wird davon ausgegangen, dass das gesamte Kristallvolumen polar und aus Nanodomänen niedriger Symmetrie aufgebaut ist, die nicht durch unpolare Bereiche, sondern durch Domänenwände voneinander getrennt sind. Zu letzterer Gruppe gehört ein Modell, das von lokalen zufällig orientierten Feldern ausgeht (englisch: random field model) <sup>[57]</sup>. Diese zufälligen Felder können entstehen, wenn äquivalente Gitterplätze mit Ionen unterschiedlicher Ladung oder Größe besetzt werden <sup>[54]</sup>. Im Gegensatz zu anderen Modellen kann damit auch das Relaxor-Verhalten von Materialsystemen wie  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  erklärt werden, in denen auf Grund der isovalenten Substitution keine Ladungsunordnung zu erwarten ist <sup>[56]</sup>.

Die für Relaxor-Ferroelektrika charakteristischen Zustände und Temperaturen sind in Abb. 2-6 dargestellt. Bei hohen Temperaturen existiert eine paraelektrische Phase ähnlich wie in normalen Ferroelektrika. Mit abnehmender Temperatur setzt bei der BURNS-Temperatur  $T_B$  die Nukleation der PNRs ein und das System geht in den ergodischen Zustand über, in dem sich PNRs mit unterschiedlich orientierten Dipolmomenten ausbilden. Bei dem Übergang in den ergodischen Zustand handelt es sich nicht um einen strukturellen Phasenübergang, da sich die Kristallstruktur auf mesoskopischer oder makroskopischer Skala nicht ändert und kubisch bleibt. Da sich mit den PNRs die physikalischen Eigenschaften des Kristalls aber deutlich verändern, wird der Zustand für  $T < T_B$  meist als weitere Phase neben dem paraelektrischen Zustand betrachtet <sup>[51]</sup>. In der Nähe von  $T_B$  unterliegen die PNRs thermischen Fluktuationen und sind mobil. Mit abnehmender Temperatur werden die PNR größer und ihre Beweglichkeit verringert sich. Die starke Frequenzabhängigkeit unterhalb von  $T_m$  resultiert aus der Verlangsamung der Dipolfluktuationen in den PNRs. Bei weiterer Abkühlung können abhängig vom Materialsystem zwei grundsätzliche Fälle unterschieden werden. Zum einen gibt es die kanonischen Relaxoren, zu denen beispielsweise PMN gehört. In diesen nehmen die Dipolfluktuationen ab, wenn die Temperatur weiter verringert wird, und die PNR frieren bei  $T_f$  (englisch: freezing temperature) regellos verteilt ein, das heißt ihre Relaxationszeit wird unendlich groß. Die makroskopische Kristallstruktur bleibt auch unterhalb von  $T_f$  kubisch. Der entstehende dipolare glasartige Zustand, in dem sich die Gesamtpolarisation ohne äußeres Feld aufhebt, weist viele Gemeinsamkeiten mit dem nicht-ergodischen Zustand von Dipol- oder Spin-Gläsern auf <sup>[49]</sup>.  $T_f$  liegt typischerweise mehrere zehn Kelvin unterhalb von  $T_m$  (35 K für  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ) <sup>[53]</sup>. Andererseits gibt es Relaxoren, die einen temperaturbedingten spontanen Übergang zwischen dem ergodischen Zustand und der ferroelektrischen Phase aufweisen. Dieses



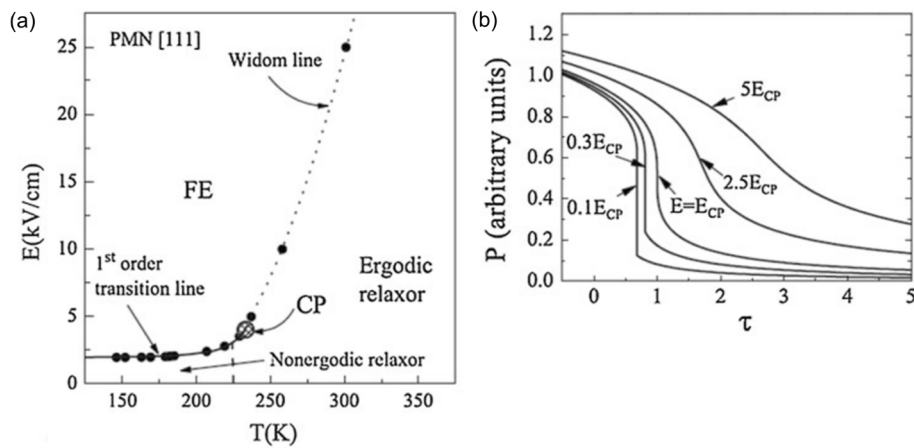
**Abb. 2-6:** Zustände und charakteristische Temperaturen für (a) kanonische Relaxoren und (b) Relaxor-Ferroelektrika mit Übergang zwischen ergodischem Zustand und ferroelektrischer Phase. Auf die BURNS-Temperatur ( $T_B$ ) und die Freezing-Temperatur ( $T_f$ ) wird im Text eingegangen. Darstellung in Anlehnung an <sup>[51]</sup>.

Verhalten ist schematisch in Abb. 2-6 (b) für den Fall eines diffusen Phasenübergangs dargestellt.  $T_C$  kann je nach konkretem Materialsystem mehr oder weniger frequenzabhängig sein. Es kann daher auch ein relativ scharfer Übergang bei  $T_C$  stattfinden.  $T_m$  liegt dabei immer im Temperaturbereich des ergodischen Zustandes und es gilt  $T_m \geq T_C$ .

Aus dem glasartigen Zustand können kanonische Relaxor-Ferroelektrika auch durch Anlegen eines äußeren Feldes in die ferroelektrische Phase überführt werden, was einen wesentlichen Unterschied zu Dipolgläsern darstellt. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 2-7 (a) für  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN) dargestellt. Der Übergang aus dem nicht-ergodischen Zustand in die ferroelektrische Phase wird in der Abbildung durch eine durchgezogene Linie gekennzeichnet und ist nicht reversibel, das heißt auch nach Entfernen des äußeren Feldes wandelt die ferroelektrische Phase nicht wieder in den nicht-ergodischen Zustand um. Für niedrige Bias-Feldstärken kann der glasartige Zustand durch eine Temperaturänderung in die ergodische Phase überführt werden und umgekehrt (gestrichelte Linie in Abb. 2-7 (a)). Die Zustandsänderungen und das  $E$ - $T$ -Phasendiagramm von Relaxoren sind zudem davon abhängig, wie die ferroelektrische Phase erreicht wird <sup>[58]</sup>. Um das in Abb. 2-7 (a) dargestellte  $E$ - $T$ -Diagramm zu erhalten wurde die Temperatur bei konstanter Feldstärke variiert.



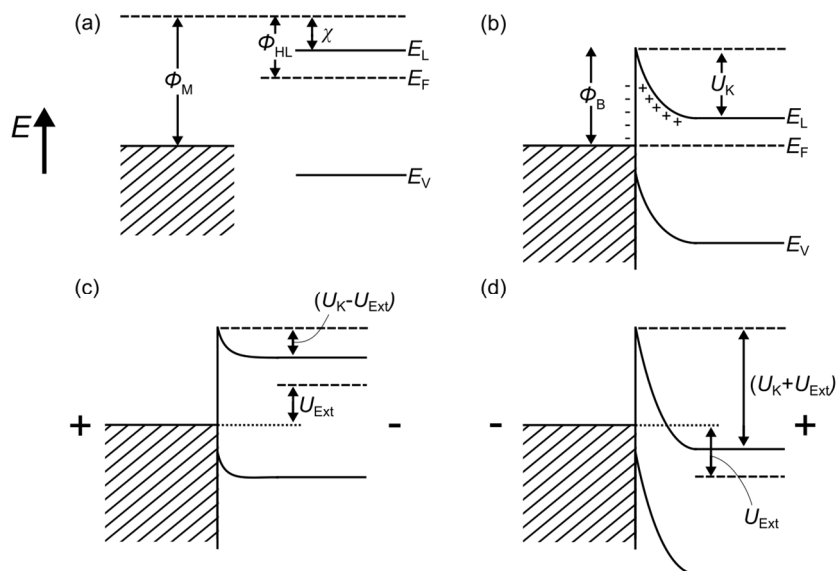
Wird dagegen das äußere Feld bei konstanten Temperaturen verändert, ergibt sich ein anderer Verlauf der Übergangslinie (hier nicht dargestellt). Die durchgezogene Linie in Abb. 2-7 (a), die den Übergang zwischen nicht-ergodischem und ferroelektrischem Zustand markiert, endet in einem kritischen Punkt bei  $T_{cp}$  und  $E_{cp}$ . Die mit der Umwandlung verbundene latente Wärme geht dabei gegen null und oberhalb des kritischen Punktes tritt ein superkritisches Verhalten auf, das heißt der Unterschied zwischen den beiden Phasen verschwindet in ähnlicher Weise wie zwischen der gasförmigen und flüssigen Phase im Druck-Temperatur-Zustandsdiagramm von Wasser. Für größere elektrische Felder findet demnach kein Phasenübergang statt. Bei ausreichend hohen elektrischen Feldern verschwindet daher die mit der Umwandlung verbundene Diskontinuität im  $P(T)$ -Zusammenhang bei  $T_{cp}$  und es ergibt sich ein kontinuierlicher Polarisationsverlauf. Dies wird in Abb. 2-7 (b) für  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  (PMN-PT) gezeigt und ist insbesondere auch für den EKE relevant. Den größten Beitrag zu der durch den EKE induzierten Temperaturänderung liefert zwar das Feldintervall, in dem ein Phasenübergang erster Ordnung auftritt, dennoch können auch Feldänderungen zwischen höheren Feldstärken merklich zum EKE beitragen, obwohl dabei der Phasenübergang unterdrückt ist [59,60]. Marathe et al. [59] haben mit molekulardynamischen Simulationen für BT gezeigt, dass die Temperatur bei der  $|\partial P/\partial T|_E$  maximal wird, der sogenannten „Widom“-Linie [60-62] folgt.



**Abb. 2-7:** Phasenübergangsverhalten von Relaxor-Ferroelektrika [63]. (a) Feldstärke-Temperatur-Zustandsdiagramm eines PMN Einkristalls. Die durchgezogene Linie, die einen Übergang erster Ordnung kennzeichnet, endet in einem kritischen Punkt (*critical point*, CP). (b) Berechnete Temperaturabhängigkeit der Polarisation für unterschiedliche Feldstärken ober- und unterhalb der kritischen Feldstärke  $E_{cp}$ . Normalisierte Temperatur  $\tau = T/T_{cp}$ .

## 2.5 Leitfähigkeit in ferroelektrischen Dünnschichten

Ferroelektrische Materialien sind auf Grund einer geringen Ladungsträgerdichte und -mobilität grundsätzlich gute Isolatoren <sup>[64]</sup>. Der Strom durch eine ferroelektrische Schicht hängt daher von einer Ladungsinjektion aus der Elektrode ab. BT kann als elektronenleitender Halbleiter beschrieben werden <sup>[65]</sup>. Beim Kontakt eines n-Halbleiters mit einem Metall entsteht eine SCHOTTKY-Barriere, wenn die Austrittsarbeit des Metalls  $\Phi_M$  größer ist als die Elektronenaffinität des Halbleiters  $\chi$ . Die Bandstruktur der beiden Festkörpern wird in Abb. 2-8 (a) vor und (b) nach der Zusammenführung gezeigt. Beim Kontakt fließen Elektronen aus dem Halbleiter in das Metall bis die FERMI-Energie  $E_F$  im gesamten System konstant ist. Dadurch werden die ortsfesten Donatoren im Bereich der Grenzfläche ionisiert, es entsteht eine positiv geladene Raumladung und es kommt zu einer Erhöhung der Energie des Leitungsbandes  $E_L$ . Elektronen aus dem Inneren des Halbleiters müssen daher eine Barriere bzw. das Kontaktpotential  $U_K$  überwinden, um ins Metall zu gelangen. Beim Anlegen einer externen Spannung  $U_{Ext}$  und negativer Polung des Ferroelektrikums wird in diesem die potentielle Energie erhöht, das Kontaktpotential wird kleiner und der Elektronenstrom vom Ferroelektrikum in das Metall steigt mit zunehmender Spannung an (Durchlassrichtung, Abb. 2-8 (c)). Bei positiver Polung des Ferroelektrikums (Sperrrichtung, Abb. 2-8 (d)) muss der Elektronenstrom aus dem Metall in das Ferroelektrikum weiterhin die Energiebarriere  $\Phi_B$  überwinden, die durch die Differenz  $\Phi_M - \chi$  gegeben ist und somit durch die Materialkombination



**Abb. 2-8:** Bändermodell eines Kontakts zwischen Metall und n-Halbleiter ( $\Phi_M > \chi$ ): (a) Vor dem Kontakt; (b) nach dem Kontakt; (c) Durchlassrichtung; (d) Sperrrichtung. In Anlehnung an <sup>[66]</sup>. Die Bezeichnungen werden im Text erklärt. Barrierhöhe  $\Phi_B = \Phi_M - \chi$  und Kontaktpotential  $U_K = \Phi_M - \Phi_{HL}$ .

bestimmt wird. Die Höhe der Barriere ist im Falle einer defektfreien Oberfläche des Ferroelektrikums durch die Differenz von  $\Phi_M$  und  $\chi$  gegeben. Wenn an der Grenzfläche viele Oberflächenzustände in der ferroelektrischen Schicht existieren, wie es unter realen Bedingungen meist der Fall ist, wird die Barrierehöhe hingegen durch die Oberflächenbeschaffenheit der Schicht bestimmt <sup>[66]</sup>. Die Energiebarriere muss entweder durch thermionische Emission (SCHOTTKY-Emission) oder einen quantenmechanischen Tunneleffekt (FOWLER-NORDHEIM-Emission) überwunden werden. Die Injektionsströme sind additiv, wobei bei Temperaturen oberhalb von 300 K meist die thermionische Emission und bei niedrigen Temperaturen eher Tunnelprozesse dominieren <sup>[44]</sup>.

## 2.6 Charakterisierung des elektrokalendarischen Effekts

Für die korrekte Bestimmung des EKE ist eine präzise Messung der adiabatischen Temperaturänderung einer Probe unter Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes notwendig. Dabei wird der EKE typischerweise in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur gemessen, da dies insbesondere für mögliche Kühlanwendungen relevant ist. Der EKE wird in diesem Fall durch die Angabe der adiabatischen Temperaturänderung oder der ausgetauschten Wärme beschrieben. Dabei ist immer die Angabe der während der Messung verwendeten Änderung des äußeren elektrischen Feldes von Interesse. Daher findet auch häufig die auf die Feldänderung bezogene Temperaturänderung  $\Delta T/\Delta E$  Anwendung, die auch als elektrokalendarische Stärke bezeichnet wird. Für die direkte Charakterisierung des EKE wurden in der Vergangenheit modifizierte Kalorimeter <sup>[67,68]</sup>, Differenzkalorimeter <sup>[69–71]</sup> oder integrierte Mikrothermometer <sup>[72]</sup> verwendet. Einen weiteren Ansatz stellt die Temperaturmessung der Probenoberfläche mit Thermoelementen <sup>[73]</sup>, Infrarotsensoren <sup>[24,69]</sup> oder thermischer Rastermikroskopie <sup>[24,74]</sup> dar. Die unterschiedlichen Funktionsprinzipien und die jeweiligen Vor- und Nachteile der einzelnen Verfahren werden in verschiedenen Übersichtsartikeln ausführlich dargestellt <sup>[19,70,75,22]</sup>. Demnach lässt sich zusammenfassend feststellen, dass die meisten der direkten Verfahren für die Untersuchung von Dünnschichten mit Schichtdicken von weniger als einem Mikrometer nicht geeignet sind, da die in den Schichten induzierte Wärme durch das geringe Probenvolumen sehr klein ist und da es durch die schnelle Wärmedissipation in das Substrat sehr schwierig ist, annähernd adiabatische Bedingungen zu erreichen.

### Indirekte Methode

Die Entropie- bzw. Temperaturänderung, die durch den EKE in einem geeigneten Material erreicht werden kann, ist über eine indirekte Methode zugänglich. Mit der thermodynamischen MAXWELL-Beziehung

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T \quad (2)$$

kann die isotherme Entropieänderung  $\Delta S$  aus temperatur- und feldabhängigen Polarisationsmessungen berechnet werden:

$$\Delta S = \int_{E_1}^{E_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{E'} dE' \quad (3)$$

Die reversible elektrok calorische Temperaturänderung  $\Delta T$ , die durch die Änderung des äußeren elektrischen Feldes  $\Delta E = E_2 - E_1$  unter adiabatischen Bedingungen induziert wird, ergibt sich aus:

$$\Delta T = - \int_{E_1}^{E_2} \frac{T}{c(E, T)\rho} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{E'} dE' \quad (4)$$

Dabei bezeichnet  $c(E, T)$  die feld- und temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität und  $\rho$  die Massendichte. Die Temperaturänderung wird in der Praxis oft unter Annahme einer konstanten Wärmekapazität  $c(0)$  und  $\Delta T \ll T$  wie folgt abgeschätzt:

$$\Delta T \approx \frac{-(T\Delta S)}{c} \quad (5)$$

Die indirekte Methode wird wesentlich häufiger verwendet als die direkten Messverfahren, da es im Allgemeinen schwierig ist, eine ausreichende thermische Isolation der Probe zu gewährleisten <sup>[22]</sup>. Unter realen Bedingungen findet immer ein Wärmeaustausch zwischen dem elektrok calorischen Material und der Umgebung statt. Daraus folgt, dass sich die Temperatur einer elektrok calorischen Probe nach der feldinduzierten Temperaturänderung nach einiger Zeit wieder der Ausgangstemperatur annähernd (siehe Temperaturverlauf in Abb. 2-1). Es ist daher erforderlich, dass der Wärmeaustausch mit der Umgebung im Vergleich zur Feldänderung und der thermischen Messung wesentlich langsamer abläuft, um annähernd adiabatische Bedingungen zu erreichen. Diese Voraussetzung ist für eine Dünnschicht nur schwer zu erfüllen, da diese eine enge thermische Kopplung zum Substrat aufweist. Würde beispielsweise in einer 500 nm dicken PbLaZrTiO<sub>3</sub>-Schicht auf einem 0,5 mm dicken Si-Substrat eine elektrok calorische Temperaturänderung von 10 K induziert werden, könnten nach 10 ms an der Schichtoberfläche nur noch wenige mK detektiert werden <sup>[70]</sup>.

In den letzten Jahren hat sich eine Kontroverse hinsichtlich der generellen Anwendbarkeit und Genauigkeit der indirekten Methode entwickelt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Gleichung (4) von der MAXWELL-Gleichung abgeleitet und damit streng genommen nur unter adiabatischen Bedingungen für spannungsfreie Systeme im thermischen Gleichgewicht gültig ist <sup>[19]</sup>. In realen Materialsystemen treten aber

zusätzliche physikalische Phänomene auf, die zu Abweichungen von diesen idealen Bedingungen und daher zu einer fehlerbehafteten Bestimmung des EKE führen können. Einige der Faktoren werden im Weiteren zusammengefasst <sup>[19,22]</sup>.

### Domänenstruktur

Die Theorien, auf denen die indirekte Methode aufbaut, betrachten ideale eindomänige Kristalle. In einem realen ferroelektrischen Material wird durch die Variation eines äußeren elektrischen Feldes aber eine Änderung der Domänenstruktur hervorgerufen. Dies bindet einen Teil der verfügbaren Entropieänderung und reduziert den EKE <sup>[10]</sup>. Für die Ferroelektrika Seignettesalz und  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  wurde unterhalb ihrer jeweiligen CURIE-Temperatur gezeigt, dass der EKE im Umschaltbereich der Hystereseschleife nur schwach ausgeprägt ist und sich erst im Bereich der Sättigungspolarisation verstärkt <sup>[76,77]</sup>. Da in der ferroelektrischen Phase sowohl das Domänenwachstum als auch die Dipolausrichtung Beiträge zur Polarisierung liefern, lässt Gleichung (4) möglicherweise nur dann verlässliche Abschätzungen zu, wenn die Änderung der Polarisierung allein aus der Dipolausrichtung resultiert <sup>[78]</sup>. Für die Anwendung der indirekten Methode, sollte das System daher möglichst in eine eindomänige Konfiguration überführt werden. Näherungsweise kann dies durch einen Zustand im Bereich der Sättigungspolarisation erreicht werden <sup>[19]</sup>. Um diesem Punkt Rechnung zu tragen, ist es üblich, den oberen positiven Ast der Hystereseschleife (Abschnitt  $D \rightarrow E$  in Abb. 2-4 (b) für die Auswertung der Polarisierungsänderung heranzuziehen und als oberes und unteres Integrationslimit  $E_1 = E_{\max}$  und  $E_2 = 0$  zu verwenden.<sup>3</sup> Moya et al. <sup>[15]</sup> haben in diesem Zusammenhang für einkristallines BT gezeigt, dass direkt gemessene elektrokalendarische Temperaturänderungen mit indirekt bestimmten Werten gut übereinstimmen, wenn der obere positive Ast der Hystereseschleife ausgewertet wird, während die Verwendung des unteren Astes zu 50 % geringeren  $|\Delta T|$ -Werten führt.

### Spannungszustand von Dünnschichten

Dünnschichten sind in der Regel fest mit ihren Substraten verklammert, sodass mechanische Spannungen auftreten können, die in Massivproben nicht vorkommen. In verschiedenen Simulationen wurde gezeigt, dass Spannungen, die aus Gitterfehlpassungen resultieren, den EKE in epitaktischen kohärent verspannten Schichten beeinflussen <sup>[79-82]</sup>. Zudem haben Akcay et al. <sup>[83]</sup> mit theoretischen Untersuchungen gezeigt, dass BT im verklammerten Zustand auch ohne den Einfluss von gitterfehlpassungsinduzierten Spannungen statt eines diskontinuierlichen Phasenübergangs bei  $T_C$  eine kontinuierliche Umwandlung aufweist. Dies reduziert die adiabatische

---

<sup>3</sup> Für antiferroelektrische Materialien wie  $\text{PbZr}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_3$  wird als untere Integrationsgrenze  $E_2 > 0$  verwendet, um das antiferroelektrische Regime bei niedrigen Feldstärken zu vermeiden <sup>[12]</sup>.

Temperaturänderung und deren Temperaturabhängigkeit im Vergleich zu mechanisch freien Proben. Durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat können darüber hinaus zusätzliche Spannungen hervorgerufen werden, die sich in ähnlicher Weise auf den EKE auswirken wie gitterfehlpassungsinduzierte Spannungen <sup>[84]</sup>. Diese thermischen Spannungen sind lokal weniger stark auf die Grenzfläche konzentriert, sondern können sich über das gesamte Schichtvolumen verteilen <sup>[19]</sup>.

### **Nicht-ergodische Systeme**

Für ferroelektrische Polymere mit Relaxor-Verhalten hat ein Vergleich zwischen direkter und indirekter Methode gezeigt, dass die mit der indirekten Methode ermittelten Kennwerte deutlich von denen direkter Messungen abweichen können <sup>[85]</sup>. Demnach ist die indirekte Methode für Relaxor-Ferroelektrika nicht anwendbar, da diese nicht ergodische Systeme darstellen und die MAXWELL-Gleichungen nur für ergodische Systeme gültig sind. Zu ähnlichen Schlussfolgerungen kamen Sanlialp et al., die für BT-basierte Mischkristalle mit Relaxor-Eigenschaften gezeigt haben, dass Abschätzungen für die elektrokalendarische Temperaturänderung mit der indirekten Methode bis zu 50 % unter den direkt gemessenen Werten liegen <sup>[86]</sup>. Anhand von Untersuchungen an bleibasierten Perowskit-Materialien wurde andererseits gezeigt, dass die indirekte Methode für Relaxor-Ferroelektrika anwendbar sein kann, wenn im ergodischen Zustand ( $T > T_m$ ) mit hohen elektrischen Feldern gemessen wird <sup>[74,87,88]</sup>. Dabei zeigten sich für in Heiz- und Kühlexperimenten gemessene isotherme  $P(E)$ -Schleifen keine Unterschiede, das heißt, es tritt keine thermische Hysterese auf <sup>[74,88]</sup>. Zudem sollte für die  $P(E)$ -Messungen eine möglichst niedrige Messfrequenz verwendet werden <sup>[74]</sup>. Zu diesem Schluss kommt auch Young <sup>[89]</sup>, der mit seinen Untersuchungen zur indirekten Methode gezeigt hat, dass für  $P(E)$ -Messungen mit bipolarem Anreizungsprofil die Voraussetzung isothermer Bedingungen für hohe Messfrequenzen unter Umständen nicht erfüllt wird.

### **Temperatur- und Feldabhängigkeit der spezifischen Wärme**

Die spezifische Wärme, die gemäß Gleichung (4) zur Berechnung der elektrokalendarischen Temperaturänderung verwendet wird, ist abhängig von der Temperatur und vom elektrischen Feld <sup>[90]</sup>. Dennoch wird in vielen Untersuchungen im Rahmen der indirekten Methode von einem konstanten Wert für die spezifische Wärme ausgegangen oder nur eine Temperaturabhängigkeit betrachtet. Für Phasenübergänge zweiter Ordnung kann diese Vereinfachung eine akzeptable Übereinstimmung von direkt und indirekt bestimmten  $\Delta T$ -Werten liefern, da in der Praxis oft kein scharfes lokales Maximum in  $c(0, T)$  beobachtet wird <sup>[18,91,92]</sup>. Bei einem Phasenübergang erster Ordnung tritt bei  $T_C$  eine Divergenz im  $c(0, T)$ -Verlauf auf und die indirekte Methode kann nicht ohne Weiteres angewendet werden <sup>[22]</sup>. Es muss in diesem Zusammenhang

zudem berücksichtigt werden, dass der mögliche Beitrag zum EKE, der aus der latenten Wärme des Phasenübergangs resultiert, in Gleichung (4) nicht berücksichtigt wird. Ferner weist die Polarisierung bei  $T_C$  eine sprunghafte Änderung auf, sodass  $\partial P/\partial T$  nicht definiert ist. Daher kann die indirekte Methode in der Nähe eines Phasenübergangs erster Ordnung nur dann korrekt angewendet werden, wenn  $E_1$  und  $E_2$  in Gleichung (4) oberhalb der kritischen Feldstärke liegen, sodass weder Polarisierung noch spezifische Wärme eine diskontinuierliche Änderung aufweisen<sup>[59]</sup>. Im Falle eines ausgeprägten Maximums im  $c(0, T)$ -Verlauf sollte zudem die Feldabhängigkeit der spezifischen Wärme beachtet werden, denn im Temperaturbereich des Phasenübergangs gilt  $c(E, T) < c(0, T)$ , wodurch der Beitrag der Wärmekapazität zum Integral in Gleichung (4) überschätzt wird und sich kleinere Werte für die elektrokalisches Temperaturänderung ergeben<sup>[22]</sup>.

### Dynamische Messung

Während die indirekte Methode auf einem quasi-statischen Modell beruht, werden zur Bestimmung des EKE in der Regel dynamische  $P(E)$ -Messungen verwendet. Dabei kann sich die Relaxationszeit der Polarisierung  $P(t)$  auf  $(\partial P/\partial T)_E$  auswirken, sodass im Vergleich zu direkten Messungen bis zu 20 % höhere  $\Delta T$ -Werte berechnet werden<sup>[93]</sup>. Der sich aus der dynamischen Messung ergebende Beitrag steigt mit zunehmender Frequenz und Feldamplitude an<sup>[19]</sup>.

Trotz aller Einschränkungen der indirekten Methode stellt diese ein wichtiges praktisches Verfahren für die einfache und schnelle Charakterisierung des EKEs in Dünnschichten dar<sup>[18,19]</sup>. Die indirekte Methode liefert demnach zwar keine präzisen Kennwerte, kann aber für die Abschätzung der realen elektrokalischen Eigenschaften genutzt werden.

## 2.7 Entwicklung elektrokalischer Materialien

Für die Weiterentwicklung elektrokalischer Materialien ist das Verständnis der grundlegenden physikalischen Vorgänge in den entsprechenden Materialien von großer Bedeutung. In den vergangenen Jahren wurden mehrere Übersichtsartikel<sup>[10,18,19,31,94–96]</sup> sowie ein Buch<sup>[6]</sup> zum Thema Elektrokalik veröffentlicht. Darin wurden unter anderem die in der Literatur untersuchten Materialklassen gegenübergestellt und verschiedene Ansätze zur Verbesserung der elektrokalischen Eigenschaften von Ferroelektrika diskutiert. Darauf basierend werden im Folgenden wichtige ausgewählte Eigenschaften ferroelektrischer Materialien im Zusammenhang mit dem EKE beschrieben.

Ein wesentlicher Punkt bei der Bewertung von Materialien hinsichtlich ihrer elektrokalischen Eigenschaften ist der Zusammenhang zwischen Entropie- und

Polarisationsänderung unter dem Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes bei einer bestimmten Temperatur <sup>[19]</sup>. Für einen ausgeprägten EKE muss eine große Entropieänderung, die im Zusammenhang mit einer Polarisationsänderung steht, durch eine Änderung des äußeren elektrischen Feldes verursacht werden. Diese Voraussetzung kann für Ferroelektrika insbesondere dann erreicht werden, wenn eine Arbeitstemperatur gewählt wird, die bei oder oberhalb der Temperatur für die Umwandlung zwischen ferroelektrischer und paraelektrischer Phase liegt.

### Art des Phasenübergangs

Die Art des Phasenübergangs spielt für den EKE eine wesentliche Rolle. Bei Erwärmung steigt die Entropie in einem System kontinuierlich bis zum Erreichen einer Phasenübergangstemperatur an. An diesem Punkt ändert sich der Anstieg der  $S(T)$ -Funktion für einen Übergang zweiter Ordnung deutlich. Im Falle eines Übergangs erster Ordnung ist die Änderung stufenartig. Daraus folgt, dass die Entropieänderung und somit auch die erreichbare elektrokaloische Temperaturänderung für Systeme mit einem Übergang erster Ordnung im Allgemeinen größer sind. Da die Phasenumwandlung dabei jedoch abrupt erfolgt, können hohe Temperaturänderungen nur in einem engen Temperaturbereich erzielt werden <sup>[18]</sup>. Aus diesem Grund kann es für praktische Anwendungen von Vorteil sein, Materialien mit einem kontinuierlichen Phasenübergang zu verwenden, für die moderate  $\Delta T$ -Werte in einem breiteren Temperaturbereich erreicht werden können und die im Allgemeinen eine geringere Hysterese aufweisen <sup>[19]</sup>.

### Kritische Punkte und morphotrope Phasengrenzen

In Materialsystemen, deren Phasendiagramm einen invarianten kritischen Punkt (IKP) aufweist, kann ein ausgeprägter EKE auftreten. Ein kritischer Punkt ist ein thermodynamischer Zustand, in dem zwei oder mehr Phasen miteinander im Gleichgewicht stehen. Für entsprechende Materialsysteme können im Bereich des IKP mehrere polare Phasen koexistieren, zwischen denen nur geringe Energiebarrieren vorhanden sind und daher leicht hin und her geschaltet werden kann. Im ungepolten Zustand weist ein solches System eine hohe Entropie auf. Liu et al. <sup>[97]</sup> haben mit theoretischen Untersuchungen gezeigt, dass in der Nähe eines IKP unter geeigneten Randbedingungen die Anzahl der koexistierenden Phasen maximiert werden kann, was in bestimmten Materialsystemen zu ausgeprägten elektrokaloischen und elektromechanischen Eigenschaften führt. Eine derartige Verstärkung des EKE im Bereich des kritischen Punktes wurde beispielsweise von Qian et al. experimentell für das System  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  nachgewiesen <sup>[20]</sup>. Zudem kann ein IKP für Materialien mit einer morphotropen Phasengrenze (englisch: morphotropic phase boundary, MPB) beobachtet werden <sup>[98]</sup>. In einem binären Zustandsdiagramm ist eine MPB eine annähernd senkrechte Linie, die zwei strukturelle Phasen, wie zum



Beispiel tetragonal und rhomboedrisch, voneinander trennt. Für einige Materialsysteme (zum Beispiel  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $(x)\text{PbTiO}_3$ , PMN-PT) wurde nachgewiesen, dass an dieser Phasengrenze zusätzlich auch monokline oder orthorhombische Phasen auftreten können und folglich in der Nähe der MPB ein Koexistenzbereich mehrerer struktureller Phasen vorliegt <sup>[99]</sup>. Einige der höchsten elektrokalorischen Kennwerte in keramischen Materialien wurden für bleihaltige Perowskite wie PMN-PT im Bereich ihrer MPB-Region gefunden.

### Relaxor-Ferroelektrika

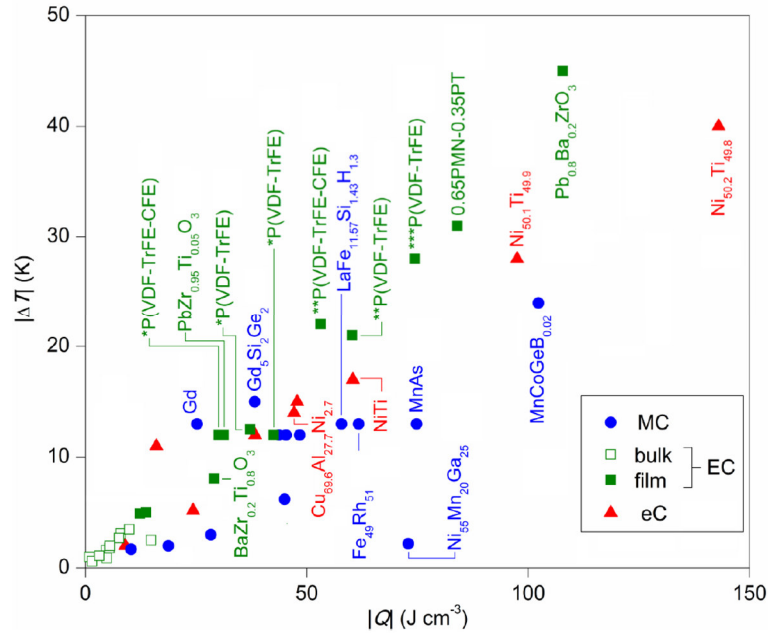
In Relaxor-Ferroelektrika wurden vergleichsweise hohe elektrokalorische Kennwerte nachgewiesen <sup>[100]</sup>. In Relaxoren, in denen eine weitreichende ferroelektrische Ordnung durch defektinduzierte regellose lokale Felder unterbrochen ist, können durch äußere elektrische Felder starke Polarisationsänderungen induziert werden <sup>[51]</sup>. Die große Anzahl der ungeordneten polaren Bereiche in Relaxoren kann im Vergleich zu normalen Ferroelektrika zusätzliche Entropiebeiträge verursachen, die zu stark ausgeprägten elektrokalorischen Eigenschaften führen <sup>[67]</sup>.

### Elektrische Durchschlagsfestigkeit

In elektrokalorischen Materialien werden durch das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes die vorhandenen Dipole ausgerichtet, woraus unter adiabatischen Bedingungen eine Entropieänderung und Temperaturerhöhung resultiert. Die Entropieänderung nimmt mit steigender Feldstärkeänderung zu und erreicht eine Sättigung, die einer Ausrichtung aller Dipole in Feldrichtung entspricht. Diese Sättigung wird in Massivmaterialien üblicherweise nicht beobachtet, da unterhalb der dafür erforderlichen Feldstärke ein elektrischer Durchschlag eintritt <sup>[19]</sup>. Demzufolge wird die erreichbare Entropieänderung durch die Durchschlagsfestigkeit des Materials limitiert. Während für Dünnschichten die Elektronen-Lawinenbildung der typische Durchschlags-Mechanismus ist, resultiert der elektromechanische Durchschlag bei dickeren Proben aus Defekten im Gefüge <sup>[19,101]</sup>. Im Allgemeinen steigt die Durchschlagsfestigkeit für Schichten mit abnehmender Schichtdicke an <sup>[102]</sup>. Zudem kann unterhalb einer kritischen Schichtdicke ein dickenunabhängiges, intrinsisches Regime beobachtet werden <sup>[103]</sup>.

### Vergleich unterschiedlicher kalorischer Effekte

In der Literatur gibt es mehrere Ansätze, um unterschiedliche Materialklassen hinsichtlich ihrer kalorischen Eigenschaften miteinander zu vergleichen <sup>[18,19,104,105]</sup>. In Abb. 2-9 sind die maximal erreichbare adiabatische Temperaturänderung sowie die damit verbundene isotherme Wärme ( $|Q|$ ) für ausgewählte magneto-, elasto- und elektrokalorische Materialien aufgetragen. Kalorische Materialien müssen sowohl



**Abb. 2-9:** Adiabatische Temperaturänderung  $|\Delta T|$  und isotherme Wärme  $|Q|$  durch den magneto- (MC), elektro- (EC) und elasto-kalorischen (eC) Effekt im Bereich von Phasenübergängen ausgewählter Materialien <sup>[18,94]</sup>.

hohe  $|\Delta T|$ - als auch  $|Q|$ -Werte aufweisen, um für praktische Kühlanwendungen in Frage zu kommen. Die dargestellten Kennwerte für elektrokalorische Schichten sowie magneto- und elastokalorische Materialien liegen auf einem vergleichbaren Niveau. Hingegen zeigen sich für elektrokalorische Massivmaterialien vergleichsweise niedrige  $|\Delta T|$ - und  $|Q|$ -Werte. Schichten bleihaltiger Perowskite wie PMN-PT sowie Schichten der Co-Polymeren Poly(Vinylidenfluorid-Trifluoroethylen) (P(VDF-TrFE)) und Poly(Vinylidenfluorid-Trifluoroethylen-Chlorfluoroethylen) (P(VDF-TrFE-CFE)) weisen die höchsten Kennwerte unter den elektrokalorischen Materialien auf. Für den Vergleich unterschiedlicher Probenarten wird oftmals auch die elektrokalorische Stärke  $(\Delta T/\Delta E)$  verwendet. Diese ist in Massivmaterialien meist größer als in Schichten und Polymeren <sup>[19]</sup>.

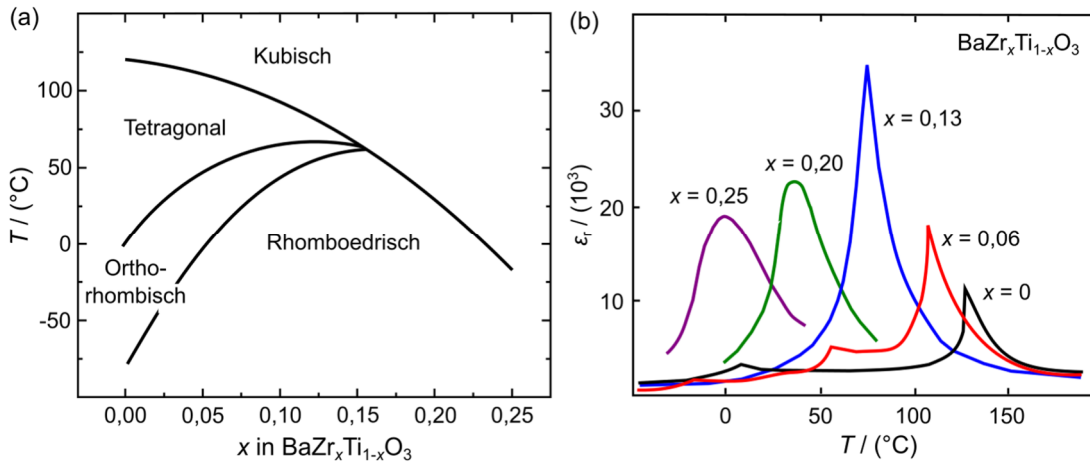
## 2.8 Eigenschaften BaTiO<sub>3</sub>-basierter Ferroelektrika

Wie im vorangegangenen Abschnitt anhand von Abb. 2-9 dargestellt wurde, weisen bleihaltige Ferroelektrika mit Perowskit-Struktur sehr gute elektrokalorische Eigenschaften auf. Die Bestrebungen der Europäischen Union und anderer Länder, die Nutzung toxischer Materialien wie Blei in elektrischen und elektronischen Bauteilen zu beschränken, hat in den letzten Jahren die Suche nach bleifreien Alternativen vorangetrieben <sup>[106]</sup>. Im Zuge dessen hat unter anderem das Forschungsinteresse an BT- basierten Perowskiten deutlich zugenommen <sup>[14]</sup>.

Für reines BT wurde ein für bleifreie Perowskite relativ starker EKE in der Nähe des CURIE-Punktes an Einkristallen  $|\Delta T| = 1 \text{ K}$  ( $\Delta T/\Delta E = 0,75 \cdot 10^{-6} \text{ K m V}^{-1}$ )<sup>[15]</sup>, keramischen Proben  $|\Delta T| = 1,4 \text{ K}$  ( $\Delta T/\Delta E = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ K m V}^{-1}$ )<sup>[16]</sup> und Keramikvielschicht-Chipkondensatoren  $|\Delta T| = 7,1 \text{ K}$  ( $\Delta T/\Delta E = 0,09 \cdot 10^{-6} \text{ K m V}^{-1}$ )<sup>[17]</sup> beobachtet. Da dies durch einen Phasenübergang erster Ordnung hervorgerufen wird, ist das Temperaturintervall, in dem hohe Effekte erzielt werden können, relativ schmal und für Kühlanwendungen weniger gut geeignet<sup>[18,19]</sup>. Hinsichtlich des EKEs in BT-Dünnschichten stehen diversen theoretischen Untersuchungen<sup>[80,82,83,107-111]</sup> nur wenige experimentelle Untersuchungen gegenüber. Wang et al.<sup>[112]</sup> haben für BT-Dünnschichten, die einen diffusen Phasenübergang aufweisen, mit der indirekten Methode gezeigt, dass bei 370 K ein maximaler  $|\Delta T|$ -Wert von 0,75 K unter  $\Delta E = 217 \text{ kV cm}^{-1}$  erreicht wird ( $\Delta T/\Delta E = 0,035 \cdot 10^{-6} \text{ K m V}^{-1}$ ).

Die kubische und tetragonale BaTiO<sub>3</sub>-Elementarzelle ist schematisch in Abb. 2-3 dargestellt. Das A-Untergitter ist mit Ba<sup>2+</sup>-Kationen und das B-Untergitter mit einem Ti<sup>4+</sup>-Kation besetzt. Durch Mischkristallbildung können das A- sowie das B-Untergitter mit mehr als einer Kationen-Spezies besetzt sein, wobei auf der B-Gitterposition auch heterovalente Kationen vorkommen können. Die Ladungsneutralität wird dabei durch das Mengenverhältnis der vorhandenen Kationenspezies gewahrt. Meist erfolgt die Besetzung der Untergitter mit unterschiedlichen Kationenspezies statistisch, sodass eine Unordnung in der Struktur entsteht, die zum Auftreten des Relaxor-Verhaltens (siehe 2.4) führen kann. Zudem können durch homovalente Substitutionen auf der A- und der B-Gitterposition die Phasenumwandlungstemperaturen variiert und die Art der Phasenübergänge verändert werden<sup>[113]</sup>.

Durch eine Kombination von BaTiO<sub>3</sub> mit dem paraelektrischen BaZrO<sub>3</sub> können Mischkristalle vom Typ BaZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (BZT) gebildet werden. Ebenso wie die einzelnen Komponenten kristallisiert BZT in einer ABO<sub>3</sub>-Perowskitstruktur. Die B-Gitterpositionen werden entsprechend der Zusammensetzung anteilig mit Ti<sup>4+</sup>- und Zr<sup>4+</sup>-Ionen besetzt. Ba<sup>2+</sup>-Kationen bilden das A-Untergitter und Sauerstoffionen sind flächenzentriert in der Elementarzelle angeordnet. Für BZT wird der Übergang von der paraelektrischen zur ferroelektrischen Phase mit steigendem Zr-Gehalt zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Dieser Zusammenhang wird in Abb. 2-10 (a) dargestellt. Ausgehend von reinem BT nähern sich die Umwandlungstemperaturen der drei Phasenübergänge mit steigendem Zr-Anteil an und treffen bei  $x \approx 0,15$  zusammen. An derartigen invariablen kritischen Punkten wurden für verschiedene ferroelektrische Materialien besonders stark ausgeprägte elektrokalorische und elektromechanische Effekte beobachtet<sup>[97,114]</sup>. Dies ist damit zu erklären, dass im Bereich eines kritischen Punktes viele thermodynamische Zustände existieren, zwischen denen nur geringe Energiebarrieren bestehen. Somit kann mit einem moderaten äußeren Feld ein Phasenübergang induziert werden, der mit einer großen Entropieänderung einhergeht. Im System BZT setzt für Zr-Gehalte oberhalb von



**Abb. 2-10:** (a) Quasi-binäres Phasendiagramm des Systems  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  [20] und (b) Temperaturabhängigkeit der relativen Permittivität ( $\epsilon_r$ ) für BZT-Keramiken [115].

etwa  $x = 0,25$  das Relaxor-Verhalten ein [20,116–118]. Für Zusammensetzungen, welche die typischen Relaxor-Eigenschaften aufweisen, sind nanoskalige  $\text{Ti}^{4+}$ -reiche polare Regionen von einer unpolaren Matrix aus  $\text{BaZrO}_3$  umgeben [117].

In Abb. 2-10 (b) ist die relative Permittivität ( $\epsilon_r$ ) von BZT-Keramiken in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Mit zunehmenden Zr-Anteil rücken die drei  $\epsilon_r$ -Maxima, die mit den Phasenübergangstemperaturen übereinstimmen, näher zusammen und überlappen für  $x = 0,13$  vollständig, sodass ein einzelnes breites  $\epsilon_r$ -Maxima entsteht [119]. Für BZT-Keramiken im Zusammensetzungsbereich  $10\% \leq x \leq 20\%$  wurde beobachtet, dass nahe der jeweiligen Übergangstemperatur eine Phasenkoexistenz der drei ferroelektrischen Phasen und der paraelektrischen kubischen Phase vorliegt [115]. Demnach können kleinste lokale Schwankungen der Zusammensetzung deutliche Änderungen der Umwandlungstemperatur und der Kristallstruktur bewirken, was zu einem diffusen Phasenübergang führt. Zudem ändert sich die Charakteristik des Phasenübergangs oberhalb von  $x \approx 16\%$  von erster zu zweiter Ordnung.

Qian et al. [20] haben für 100  $\mu\text{m}$  dicke B20ZT-Schichten unter einer Feldänderung von  $145 \text{ kV cm}^{-1}$   $|\Delta T| = 4,5 \text{ K}$  ( $|\Delta T/\Delta E| = 0,3 \cdot 10^{-6} \text{ K m V}^{-1}$ ) in einem breiten Temperaturbereich bei Raumtemperatur direkt gemessen. Zudem haben Ye et al. [120] für 12  $\mu\text{m}$  dicke B20ZT-Schichten  $|\Delta T| = 4,9 \text{ K}$  bei  $|\Delta E| = 195 \text{ kV cm}^{-1}$  ( $|\Delta T/\Delta E| = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K m V}^{-1}$ ) mit direkten Messungen nahe Raumtemperatur gezeigt. Weiterhin fanden Sanlialp et al. [71] für B20ZT-Keramiken  $|\Delta T| = 0,3 \text{ K}$  ( $|\Delta T/\Delta E| = 0,15 \cdot 10^{-6} \text{ K m V}^{-1}$ ) im Bereich von  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die für BZT-Dickschichten erreichten  $|\Delta T|$ -Werte gehören zu den höchsten, die bislang für bleifreie anorganische Materialien beobachtet wurden. Die elektrokalorischen Eigenschaften einiger weiterer BT-basierter Materialsysteme sind im Anhang in Tabelle A-1 zusammengefasst.

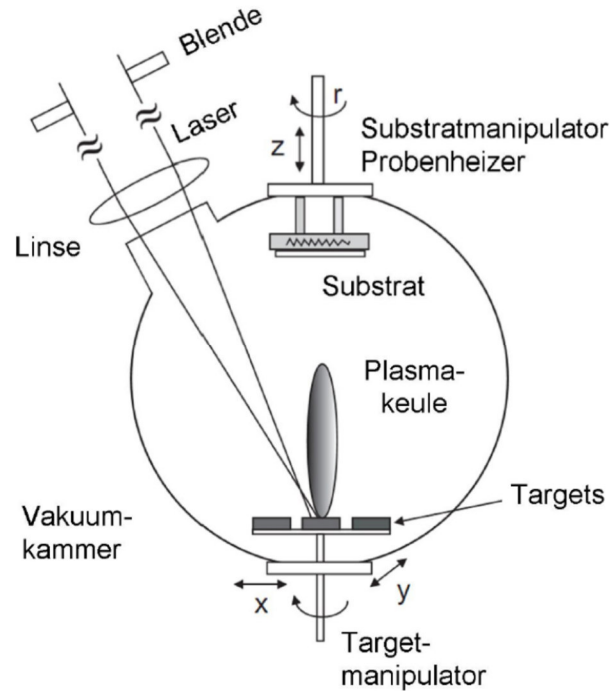
---

## 3. Experimentelle Details

In diesem Kapitel werden die experimentellen Details der gepulsten Laserdeposition und der elektrischen Charakterisierung zusammengefasst. Auf eine Beschreibung von in der Werkstoffwissenschaft weit verbreiteten Verfahren wie zum Beispiel der Rasterelektronenmikroskopie oder Röntgendiffraktometrie wird an dieser Stelle verzichtet.

### 3.1 Probenherstellung

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten BZT-Dünnschichtproben wurden mit der gepulsten Laserdeposition (PLD) hergestellt. Abb. 3-1 zeigt den schematischen Aufbau der verwendeten PLD-Anlage. Als Strahlungsquelle dient ein KrF-Excimerlaser vom Typ *LAMBDA Physik COMPEX 102*. Die erzeugte Laserstrahlung liegt mit 248 nm im ultravioletten Wellenlängenbereich. Ein Laserpuls dauert 20 ns und die Laserpuls-Wiederholrate ( $f_{\text{Dep}}$ ) ist einstellbar. Die hier untersuchten BZT-Dünnschichten wurden mit  $f_{\text{Dep}} = 5$  Hz abgeschieden. Im Strahlengang befindet sich eine Blende, welche die äußeren Bereiche des Strahlenbündels entfernt, um eine möglichst homogene Intensitätsverteilung zu erreichen. Über Spiegel wird die Laserstrahlung vom Laser zu einer vor der Depositionskammer befindlichen Sammellinse gelenkt. Diese bildet die Blende verkleinert auf das Target ab, sodass ein Brennfleck mit einer Fläche von etwa 3 mm<sup>2</sup> entsteht. Die Energie der Laserstrahlung kann mit einem Sensor gemessen und durch Anpassung der vom Laser verwendeten Hochspannung auf den erforderlichen Wert eingestellt werden. Beim Passieren der Linse und des Kammer-Eintrittsfensters wird die Energie der Laserstrahlung um etwa zehn Prozent abgeschwächt. Gemäß der Brennfleckgröße auf der Targetoberfläche, der angenommenen Abschwächung und der zuvor eingestellten Energie ergibt sich die einwirkende Laserenergiedichte ( $w$ ). Die hochenergetische gepulste Laserstrahlung trifft auf die Oberfläche eines Targets, das aus dem abzuscheidenden Material besteht. Ein oberflächennaher Bereich des Targets absorbiert die Laserstrahlung und deren elektromagnetische Energie wird zu thermischer und chemischer Energie umgewandelt, was zur Verdampfung und Ablation des Targetmaterials, sowie zur Bildung eines Plasmas führt <sup>[121]</sup>. Die sich in der Folge senkrecht zur Oberfläche ausdehnende Plasmawolke besteht aus Atomen, Ionen, Molekülen und Elektronen, trifft auf das zu beschichtende Substrat und liefert so das Material für das Schichtwachstum. Die keramischen Targets wurden im Fraunhofer IKTS Dresden hergestellt und haben einen Durchmesser von etwa 25 mm und eine Dicke von 5 mm. Sie sind auf einem revolverartigen Targetwechsler angebracht, der den Einbau und die Verwendung von mehreren verschiedenen Targets ermöglicht und



**Abb. 3-1:** Schematischer Aufbau einer PLD-Anlage <sup>[122]</sup>.

damit die Deposition unterschiedlicher Schichten unmittelbar nacheinander zulässt. Die Targets können um ihre eigene Achse rotieren und der Targetwechsler führt während der Deposition eine mäanderförmige Bewegung parallel zur Targetoberfläche aus, sodass die gesamte Fläche des Targets abgetragen wird. Der Abstand zwischen Target und Substrat beträgt 50 mm, wobei Target- und Substratoberfläche parallel zueinander angeordnet sind. Das Substrat befindet sich auf einem Probenträger in der Halterung des Heizers, in dem zwei Halogenglühlampen als Wärmequelle dienen. Während der Deposition rotiert das Substrat um die eigene Achse, um eine möglichst homogene Schichtdicke zu erreichen. In unmittelbarer Nähe zum Substrat befindet sich ein Thermoelement, über das die Substrattemperatur ( $T_{\text{Dep}}$ ) während der Deposition geregelt wird. Die für die Deposition verwendete Vakuummkammer weist einen Basisdruck von etwa  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar auf. Unter geregelterm Zufluss von Sauerstoff wird für die Deposition ein konstanter Sauerstoffhintergrunddruck  $p_{\text{O}_2}$  eingestellt. Die Proben werden in derselben Atmosphäre aufgeheizt, beschichtet und abgekühlt.

### 3.2 Substrat und Pufferschicht

Als Substratmaterial wird Strontiumtitanat ( $\text{SrTiO}_3$ , STO) verwendet. STO kristallisiert in der kubischen Perowskit-Struktur. Die Fehlpassung zwischen STO und BT beträgt für Massivmaterialien ( $a_{\text{STO}} = 3,905 \text{ \AA}$  und  $a_{\text{BT}} = 3,994 \text{ \AA}$ ) bei Raumtemperatur -2,2% und erlaubt ein heteroepitaktisches Schichtwachstum, das

im Allgemeinen bis zu einer Fehlpassung von etwa 10 % möglich ist. Es werden kommerzielle einkristalline Substrate mit einer Größe von 10 mm x 10 mm x 1 mm verwendet, deren [001]-Kristallrichtung parallel zur Oberflächennormale orientiert ist. Die Einkristalle sind einseitig poliert und weisen eine Oberflächenrauheit von  $R \leq 0,5$  nm auf. Vor der Deposition werden die Substrate für drei Minuten in Aceton mit Ultraschall gereinigt, mit Isopropanol gespült und schließlich in einem Argon-Gasstrom getrocknet.

Die herzustellenden BZT-Schichten werden auf eine Pufferschicht aus  $\text{SrRuO}_3$  (SRO) abgeschieden, welches ein orthorhombisches Gitter aufweist, das als pseudo-kubische Perowskit-Struktur mit  $a_{\text{pk}} = 3,910$  Å (PDF 04-012-166) beschrieben werden kann, da die Verzerrung der Elementarzelle nur gering ist <sup>[123]</sup>. Die SRO-Pufferschicht dient als Elektrode für die Charakterisierung der ferroelektrischen Eigenschaften der BZT-Schichten. Die Gitterfehlpassung von SRO gegenüber STO beträgt -0,1%. SRO ist ferromagnetisch und zeigt eine metallische Leitfähigkeit, die auf unvollständig besetzte 4d-Orbitale des Rutheniums zurückzuführen ist <sup>[124]</sup>. Oxidelektroden wie SRO sind oftmals besser für die Charakterisierung von Perowskit-Schichten geeignet als reine Metallkontakte, da gute strukturelle und chemische Kompatibilität besteht und unerwünschte Effekte wie das Imprint-Verhalten (siehe Abschnitt 2.3) vermindert werden <sup>[125]</sup>. Die SRO-Schichten werden in der gleichen Depositionskammer abgeschieden wie die BZT-Schichten.

Die Deposition und die Eigenschaften der hier verwendeten SRO-Elektroden-schichten waren Gegenstand vorangegangener Untersuchungen <sup>[126]</sup>. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass sich SRO mit den in Tab. 1 genannten Parametern epitaktisch auf (001)-orientierten Strontiumtitanat-Substraten abscheiden lässt. Die so hergestellten typischerweise 25 nm dünnen SRO-Schichten zeichnen sich durch eine geringe quadratische Oberflächenrauheit von  $R_q = 0,3$  nm aus. Die grundsätzlich homogene und relativ glatte Oberflächenmorphologie wird im Anhang in Abb. A-2 dargestellt. Die Probenoberfläche wird stellenweise allerdings durch größere Defekte gestört, die wahrscheinlich daraus resultieren, dass das verwendete SRO-Target eine gewisse Porosität und nur eine geringe Festigkeit aufweist, sodass bei der Laserablation auch größere Partikel aus der Targetoberfläche geschlagen werden und auf die Substratoberfläche gelangen können. Diesem Effekt wird durch eine relativ geringe Laserenergiedichte während der Deposition entgegengewirkt, sodass die Defektdichte gering ist.

Für die SRO-Elektroden wurde der spezifische elektrische Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur exemplarisch an einer 25 nm Dünnschicht gemessen, der Zusammenhang ist im Anhang in Abb. A-3 dargestellt. Bei Raumtemperatur beträgt der spezifische Widerstand etwa  $625 \mu\Omega \text{ cm}$ . Dies entspricht einem Flächenwiderstand von etwa  $250 \Omega$  für eine 25 nm dicke Schicht. Zwischen 100 K und 390 K nimmt der Widerstand annähernd linear mit steigender Temperatur zu. Der

### 3. Experimentelle Details

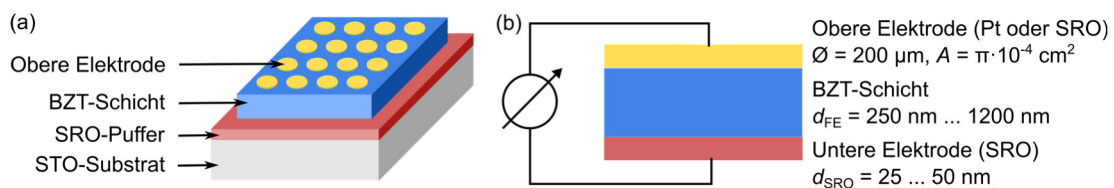
**Tab. 1:** Verwendete Depositionsparameter für die SrRuO<sub>3</sub>-Elektrodenschichten.

Depositionstemperatur $T_{\text{Dep}}$	750 °C
Sauerstoffhintergrunddruck $p_{\text{O}_2}$	0,01 mbar
Laser-Energiedichte $w$	1,0 J/cm <sup>2</sup>
Laser-Wiederholrate $f_{\text{Dep}}$	3 Hz

spezifische Widerstand ist damit höher als für vergleichbare 100 nm dicke SRO-Schichten (etwa 200  $\mu\Omega$  cm bis 300  $\mu\Omega$  cm bei Raumtemperatur <sup>[127,128]</sup>) oder SRO-Einkristalle und der mit der Phasenumwandlung verbundene stärkere Abfall des Widerstand unterhalb von 150 K ist nicht zu beobachten <sup>[129]</sup>. Diese Unterschiede können aus Spannungen oder Defekten in der Schicht <sup>[127]</sup> und der geringeren Schichtdicke resultieren.

### 3.3 Probenaufbau

Für die elektrische Charakterisierung der Proben werden Elektroden oberhalb und unterhalb der BZT-Dünnschicht benötigt. In Abb. 3-2(a) ist der verwendete Schichtaufbau schematisch dargestellt. Es wird eine plattenkondensatorartige Struktur (Abb. 3-2 (b)) mit der ferroelektrischen Schicht als Dielektrikum zwischen unterer und oberer Elektrode verwendet. Als untere Elektrode dient die SRO-Pufferschicht. Für die Deposition des SRO wird ein anderer Substrathalter verwendet als für die Abscheidung des BZT, sodass ein Teil der unteren Elektrode für die spätere Charakterisierung weiterhin zugänglich bleibt. Die Proben werden daher nach der Abscheidung des SRO zwischenzeitlich aus dem Vakuum ausgeschleust. Als obere Elektroden dienen Platinkontakte mit einem Durchmesser von 200  $\mu\text{m}$ , die mit Magnetron-Sputtern abgeschieden und durch ein Lift-Off-Verfahren strukturiert wurden. Nach der Deposition der oberen Elektroden wurden die Proben für eine Stunde bei 350 °C an Luft ausgelagert, um die Restleitfähigkeit und dielektrischen Verluste zu verringern <sup>[130,131]</sup>. Für ausgewählte Proben wurden SRO-Top-Elektroden mit einem von Karthik et al. <sup>[125]</sup> entwickelten Verfahren hergestellt, bei



**Abb. 3-2:** Schematische Darstellung des Schichtaufbaus (a) und der Kondensatorstruktur (b).



dem eine MgO-Hartmaske zur Strukturierung des SRO dient. Zudem wurden auch Proben hergestellt, bei denen die BZT-Schicht und die obere SRO-Elektroden-schicht unmittelbar nacheinander ohne Unterbrechung des Vakuums deponiert wur-den. Die obere SRO-Schicht wurde anschließend durch Fotolithographie und Ionen-ätzen strukturiert, um den in Abb. 3-2 (a) dargestellten Aufbau zu erreichen. Durch den realisierten Schichtaufbau können die für den idealen Plattenkondensator gül-tigen Gleichungen

$$C_{\text{PK}} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d_{\text{FE}}} \quad (6)$$

$$C_{\text{PK}} = \frac{Q}{U} \quad (7)$$

$$E = \frac{U}{d_{\text{FE}}} \quad (8)$$

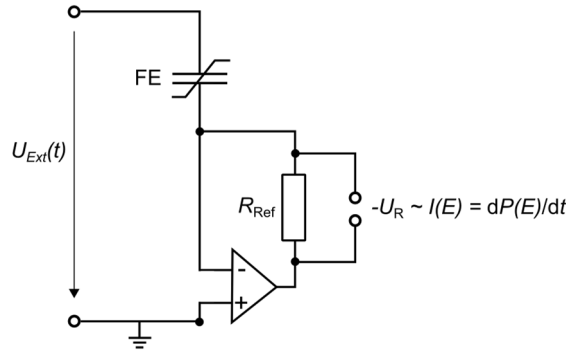
angewendet werden. Hierbei bezeichnen  $C_{\text{PK}}$  die Kapazität,  $\varepsilon_0$  die elektrische Feld-konstante des Vakuums,  $\varepsilon_r$  die relative Permittivität,  $A$  die Fläche der oberen Elekt-rode,  $d_{\text{FE}}$  die Schichtdicke der BZT-Schicht und  $Q$  die Ladung.

### 3.4 Messung der Polarisationshysterese

Die Polarisationshysterese der BZT-Dünnschichten wurde mit einem *Precision Premier Ferroelectric Tester* von *Radiant Technologies* untersucht. Für die Messung der Polarisation wird eine Methode verwendet, bei der die zu- bzw. abfließende elektrische Ladung gemessen und integriert wird. Es gelten folgende grundlegenden Gleichungen <sup>[41,132]</sup>:

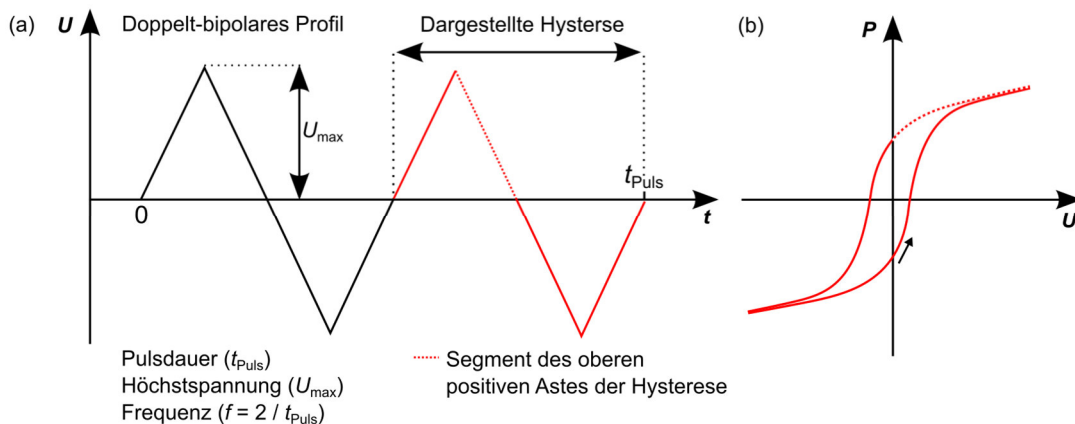
$$D = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot E = \varepsilon_0 \cdot E + P = \frac{Q}{A} = \frac{\int I(t) dt}{A} \quad (9)$$

Die Polarisation ist der materialspezifische Anteil der Verschiebungsflussdichte  $D$ . Der Verschiebestrom  $I(t)$  wird mit Hilfe eines Transimpedanzverstärkers bestimmt, dessen Schaltung in Abb. 3-3 dargestellt ist. Die gesamte Anregungsspannung ( $U_{\text{Ext}}$ ) fällt über der ferroelektrischen Probe (FE) ab, da in dem invertierenden Operati-onverstärker das Eingangssignal ständig mit dem an Masse liegenden Anschluss abgeglichen wird (virtuelle Masse) <sup>[41]</sup>. Der zu messende Strom ist proportional zum Spannungsabfall ( $U_{\text{R}}$ ) über dem Referenz-Widerstand ( $R_{\text{Ref}}$ ).



**Abb. 3-3:** Schaltung eines Transimpedanzverstärkers mit virtueller Masse <sup>[41]</sup>.

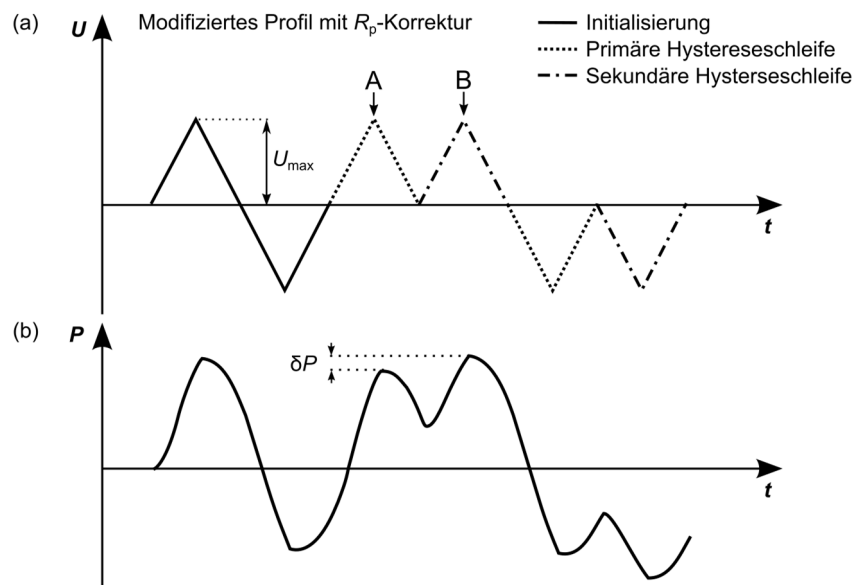
Für die Messung der Polarisationshysterese bei Raumtemperatur wird ein doppelt-bipolares Spannungsprofil verwendet, das in Abb. 3-4 (a) dargestellt ist. Die Spannung wird schrittweise auf  $U_{\text{max}}$  gesteigert, wieder auf null abgesenkt und anschließend entsprechend im negativen Bereich variiert bis wieder  $U = 0$  erreicht ist. Diese erste Periode (schwarze Linie in Abb. 3-4) dient dazu, die Probe in einen definierten Ausgangszustand zu bringen. In der zweiten Periode (rote Linie in Abb. 3-4) folgt die Spannung dem gleichen Verlauf, wobei für jeden Spannungsschritt die Polarisation gemessen wird. Das Ergebnis einer solchen Messung an einer ferroelektrischen Probe ist beispielhaft in Abb. 3-4 (b) dargestellt. Wenn  $U_{\text{max}}/d_{\text{FE}}$  größer als  $E_c$  ist, enthält die dargestellte Hystereseschleife Polarisationsbeiträge, die aus ferroelektrischen Schaltprozessen resultieren. Umschaltprozesse spielen hingegen eine untergeordnete Rolle, wenn nur der obere positive Ast der Hystereseschleife betrachtet wird (gestricheltes Segment in Abb. 3-4 (a) und (b)). Daher kann aus den Polarisationswerten dieses Teils der Hystereseschleife der EKE für das Entfernen des äußeren elektrischen Feldes berechnet werden.



**Abb. 3-4:** (a) Doppelt-bipolares Spannungsprofil zur Hysteresemessung <sup>[132]</sup> und (b) Ergebnis einer Hysteresemessung mit dem in (a) gezeigten Profil.

Für die temperaturabhängigen  $P(E)$ -Messungen, die unter Verwendung von Gleichung (4) zur indirekten Bestimmung des EKE dienen, wird ein modifiziertes Anregungsprofil verwendet, das von Crossley <sup>[133]</sup> vorgeschlagen wurde und in Abb. 3-5 (a) dargestellt ist. Es wird zunächst ein definierter Ausgangszustand in der Schicht eingestellt, indem ein zusammenhängendes bipolares Spannungssignal (Initialisierung) angelegt wird, welches die Probe mit negativer Polung zurücklässt. Danach wird die Spannung zweifach von null zu  $+U_{\max}$  und zurück zu null gefahren und anschließend wird dieser Vorgang für den negativen Spannungsbereich wiederholt. Aus den so erhaltenen Teilssegmenten kann eine primäre und eine sekundäre Hystereseschleife zusammengesetzt werden. Die primäre Hystereseschleife entspricht dem dargestellten Ergebnis des doppelt-bipolaren Spannungsprofils (Abb. 3-4). Die sekundäre Hystereseschleife kann verwendet werden, um den EKE beim Anlegen des äußeren Feldes zu untersuchen.

Darüber hinaus liefert das in Abb. 3-5 (a) dargestellte Spannungsprofil zusätzliche Informationen zu parasitären Verlusten in der Mess-Schaltung oder der Dünnschicht-Kondensatorstruktur. Die gemessenen Polarisationswerte an den Punkten A und B müssten gleich sein, wenn keine irregulären Polarisationsprozesse auftreten, sodass jede gemessene Polarisationsdifferenz  $\delta P$  aus elektrischen Verlusten resultieren muss <sup>[133]</sup>. Werden demnach die verlustbedingten Beiträge durch einen äquivalenten Parallelwiderstand ( $R_p$ ) modelliert, ist die parasitäre Ladungsmenge  $Q_{\text{Verlust}} = A\delta P$ , wobei  $A$  die Fläche des Kontaktes beschreibt. Daraus folgt für den



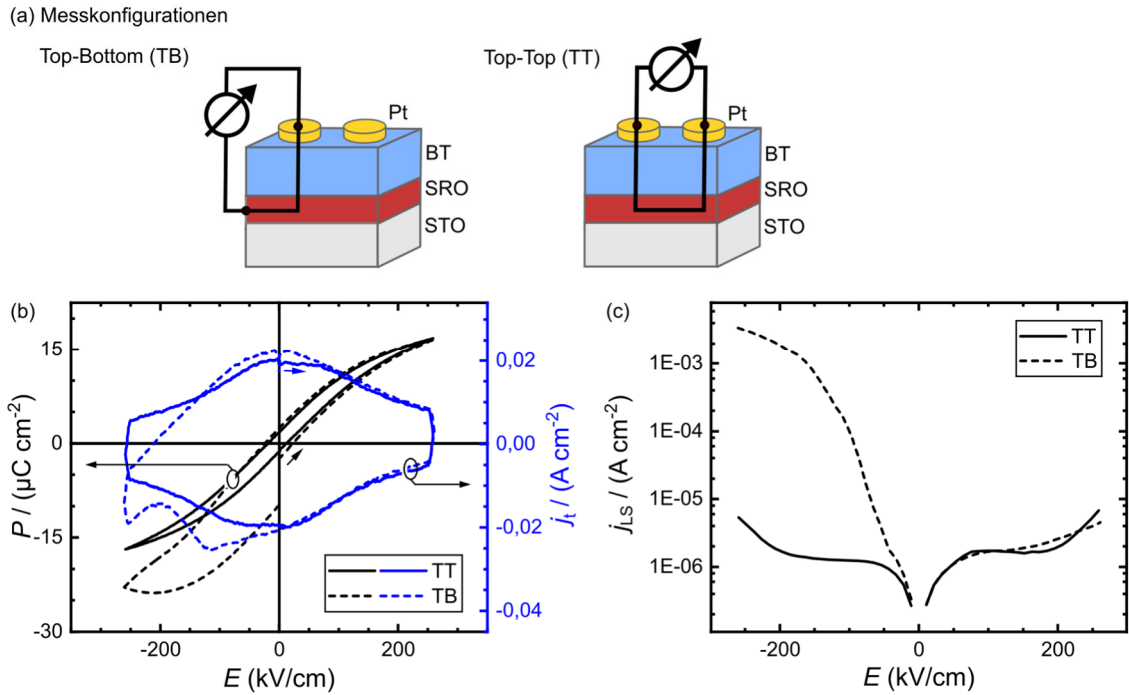
**Abb. 3-5:** Anregungsprofil für temperaturabhängige  $P(E)$ -Hysteresemessungen. (a) Anregungsspannung als Funktion der Zeit ( $U(t)$ ). (b) Zeitlicher Polarisationsverlauf einer BT-Dünnschicht mit deutlichem Leckstromeinfluss bei Anregung durch das in (a) gezeigte Profil. Darstellung in Anlehnung an <sup>[133]</sup>.

äquivalenten Parallelwiderstand  $R_p = [1/Q] \int_A^B U dt$ . Der zeitabhängige parasitäre Beitrag zur gemessenen Polarisation für die gesamte Polarisationschleife ist dann durch  $P_{\text{Verlust}} = [1/AR_p] \int_0^t U dt$  gegeben und kann von den gemessenen  $P(t)$ -Daten abgezogen werden.

#### Messkonfiguration

Für die Charakterisierung von ferroelektrischen Dünnschichten wird das Messsignal typischerweise an die obere (englisch: top) und untere (englisch: bottom) Elektrode angelegt. Diese Messkonfiguration wird hier als Top-Bottom (TB) bezeichnet und ist schematisch in Abb. 3-6 (a) dargestellt. Eine mit der TB-Konfiguration gemessene Hystereseschleife einer BT-Dünnschicht wird in Abb. 3-6 (b) gezeigt. Während die Hystereseschleife im positiven Feldstärkebereich eine relativ schmale Form aufweist, ist eine deutliche Aufweitung für negative Feldstärken zu erkennen. Diese Aufweitung wird größer, wenn noch höhere Feldstärken angelegt oder eine niedrigere Messfrequenz verwendet wird (nicht dargestellt) und ist auf den Einfluss eines Leckstroms zurückzuführen. Dessen Einfluss zeigt sich auch bei Betrachtung der transienten Stromdichte ( $j_t$ ), die in Abb. 3-6 (a) blau dargestellt ist. Im Bereich von  $E = 0$  ist jeweils ein breites Maximum für die Hin- und Rückkurve vorhanden, das aus Beiträgen des dielektrischen Stroms und des ferroelektrischen Umschaltstroms resultiert. Im negativen Feldstärkebereich wird die  $j_t$ -Kurve verzerrt und es zeigt sich ein zusätzliches lokales Maximum bei  $-E_{\text{max}}$ . Die statische Leckstrommessung an derselben Pt-Elektrode verdeutlicht (Abb. 3-6 (b)), dass die Leckstromdichte ( $j_{\text{LS}}$ ) im negativen Feldstärkebereich wesentlich höhere Werte als im positiven Bereich erreicht. Es liegt somit ein diodenartiges Verhalten mit Sperr- und Durchlassrichtung für positive und negative Feldstärken vor.

Dünnschichtproben mit einer Struktur aus Oxidelektrode/Ferroelektrikum/Metall können als entgegengesetzt geschaltete SCHOTTKY-Dioden aufgefasst werden [134,135] (siehe auch Abschnitt 2.5). Die Leckströme werden daher stets durch den SCHOTTKY-Kontakt limitiert, der in Sperrrichtung betrieben wird. Bei der Charakterisierung der Proben wird die SRO-Elektrode geerdet und das Anregungsprofil an die Pt-Elektrode angelegt. Somit dominiert bei positiver oder negativer Feldstärke der SCHOTTKY-Kontakt an der SRO/BT- oder der BT/Pt-Grenzfläche den Leckstrom. Die in Abb. 3-6 (b) dargestellten hohen Leckströme im negativen Feldstärkebereich stehen demnach mit der BT/Pt-Grenzfläche in Verbindung und weisen darauf hin, dass die entsprechende SCHOTTKY-Barriere bereits bei niedrigen Feldstärken auch in Sperrrichtung durchlässig wird. Im Gegensatz dazu hat die SCHOTTKY-Barriere, die an der SRO/BT-Grenzfläche entsteht, bei positiver äußerer Spannung eine sperrende Wirkung bis oberhalb von etwa 200 kV cm<sup>-1</sup>.



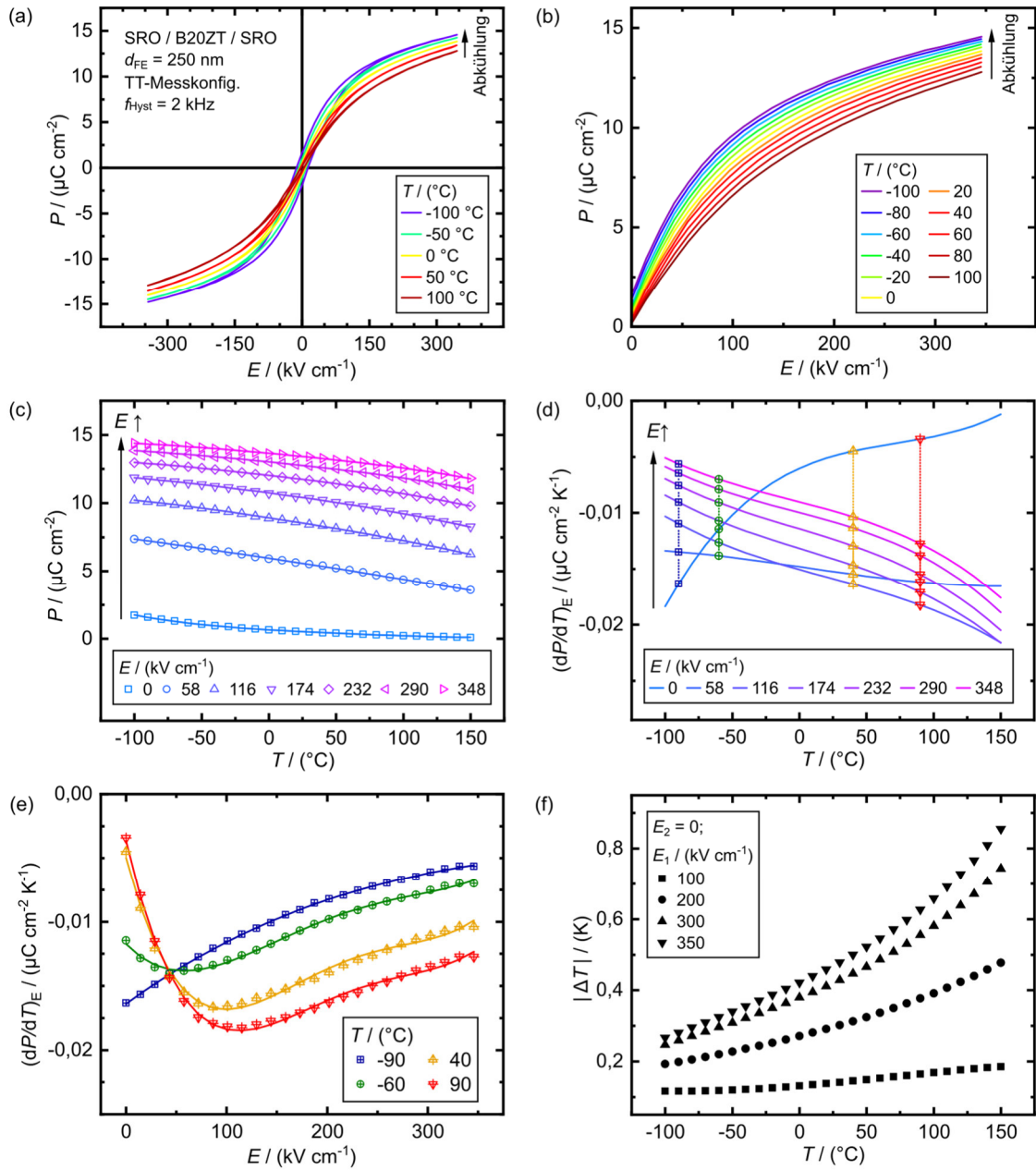
**Abb. 3-6:** Vergleich der Top-Bottom- (TB) und Top-Top-Messkonfiguration (TT). (a) Schematische Darstellung der Messkonfigurationen. (b) Abhängigkeit der Polarisation ( $P$ ) und des transienten Stroms ( $j_t$ ) von der Feldstärke ( $E$ ) für eine 375 nm BT-Dünnschichtprobe mit Pt-Top-Elektroden. (c) Statische Leckstromdichte ( $j_{LS}$ ) als Funktion von  $E$  für dieselbe Probe.

Das beschriebene asymmetrische Leckstromverhalten kann vermieden werden wenn zwei Top-Elektroden kontaktiert werden (TT-Messkonfiguration, siehe Abb. 3-6 (a)). Unter Verwendung der TT-Messkonfiguration wurde von Liu <sup>[136]</sup> bzw. Liu et al. <sup>[137]</sup> der Einfluss von SCHOTTKY-Barrieren auf das Polarisationsverhalten und den photoelektrischen Effekt in BT-Dünnschichten gezeigt. Bei der TT-Messkonfiguration sind zwei Paar entgegengesetzt geschaltete SCHOTTKY-Dioden in Reihe geschaltet. Somit wird immer eine der beiden wirksamen Barrieren, die an den beiden SRO/BT-Grenzflächen entstehen, in Sperrrichtung betrieben und der Leckstrom wird sowohl bei positiver als auch bei negativer äußerer Spannung begrenzt. Dementsprechend zeigt sich für die TT-Konfiguration sowohl in der Hysterese (Abb. 3-6 (b)) als auch in der statischen Leckstrommessung (Abb. 3-6 (c)) ein annähernd symmetrisches Verhalten.

### 3.5 Indirekte Charakterisierung des elektrokalischen Effekts

Das Vorgehen zur Bestimmung der elektrokalischen Eigenschaften wird im Folgenden am Beispiel einer 250 nm dicken  $\text{BaZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$ -Probe dargestellt. Um den  $P(E, T)$ -Zusammenhang zu ermitteln, werden Hystereseschleifen bei unterschiedli-

chen Temperaturen gemessen. Es wird dabei in der Regel mit der höchsten Temperatur begonnen und beim Abkühlen in Schritten von 10 K gemessen. Als Abkühlrate werden 5 K/min verwendet und nach Erreichen der jeweiligen Temperatur wird diese vor Beginn der Messung eine Minute lang gehalten. Abb. 3-7 (a) zeigt fünf  $P(E)$ -Messungen einer Temperaturserie zwischen 150 °C und -100 °C. Für die weitere Auswertung wird der obere positive Ast der primären Hystereseschleife nach Abzug der  $R_p$ -Korrektur verwendet (siehe Abb. 3-5). Es wird dementsprechend der EKE unter Entfernung des äußeren Feldes berechnet. Aus den  $P(E)$ -Schleifen werden die Polarisationswerte bei diskreten Feldstärken als Funktion der Temperatur ermittelt. Da sich die konkreten  $E$ -Werte der einzelnen Datenpunkte in den verschiedenen  $P(E)$ -Messungen bedingt durch das verwendete Messgerät unterscheiden, ist es erforderlich, eine Anpassung der Daten vorzunehmen. Hier wird dazu ein Polynom vierten Grades verwendet. Die Ergebnisse der Anpassung sind in Abb. 3-7 (b) für elf unterschiedliche Temperaturen gezeigt. Damit können durch Interpolation alle Hysterese-Äste an fest definierten Feldstärkewerte ausgewertet und die  $P_E(T)$ -Zusammenhänge ermittelt werden. Abb. 3-7 (c) zeigt die  $P_E(T)$ -Datenpunkte für sieben verschiedene Feldstärken mit unterschiedlichen Symbolen. Die  $P_E(T)$ -Abhängigkeiten werden anschließend gefittet, um die Ableitung  $(\partial P/\partial T)_E(T)$  berechnen zu können. Dazu wird hier in der Regel ein Polynom vierten Grades verwendet. Die Anpassungen für die unterschiedlichen Feldstärken sind in Abb. 3-7 (c) mit durchgezogenen Linien dargestellt. Abb. 3-7 (d) zeigt die daraus abgeleiteten  $(\partial P/\partial T)_E(E)$ -Funktionen. Daraus werden als Nächstes die  $(\partial P/\partial T)_E$ -Werte bei ausgewählten Temperaturen abgelesen, was in Abb. 3-7 (d) beispielhaft für vier Temperaturen durch die unterschiedlichen Symbole angedeutet wird. Es ergeben sich daraus die  $(\partial P/\partial T)_T(E)$ -Abhängigkeiten, die in Abb. 3-7 (e) jeweils mit denselben Symbolen wie in (d) dargestellt sind. Zur Berechnung des Integrals in Gleichung (4) werden die  $(\partial P/\partial T)_T(E)$ -Zusammenhänge ebenfalls mit einem Polynom vierten Grades gefittet und die Stammfunktionen gebildet. Die mit Gleichung (4) berechneten  $|\Delta T|$ -Werte sind in Abb. 3-7 (f) für unterschiedliche  $E_1$ -Werte als Funktion der Ausgangstemperatur dargestellt ( $E_2$  ist für alle Kurven gleich null). Die Feldabhängigkeit der spezifischen Wärme wird in der Berechnung vernachlässigt. Die Rechtfertigung dieser Vereinfachung wird in Abschnitt 4.3.2 diskutiert.



**Abb. 3-7:** Typische Datenauswertung zur Bestimmung der adiabatischen Temperaturänderung  $\Delta T$  mit der indirekten Methode. (a)  $P(E)$ -Hystereseschleifen bei unterschiedlichen Temperaturen. (b) Obere positive Äste der  $P(E)$ -Hystereseschleifen bei ausgewählten Temperaturen. (c)  $P(T)$ -Zusammenhang für unterschiedliche Feldstärken. (d)  $(\partial P/\partial T)_E$  in Abhängigkeit von Temperatur und Feldstärke. Die senkrechten gestrichelten Linien markieren die  $(\partial P/\partial T)_E$ -Werte, die bei bestimmten Temperaturen abgelesen wurden und in (e) dargestellt sind. (e) Fit der  $(\partial P/\partial T)_E$ -Werte. (f)  $\Delta T$  als Funktion der Ausgangstemperatur  $T$  für unterschiedlich große Feldstärkeänderungen.





---

## 4. Eigenschaften epitaktischer $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ -Dünnschichten

In diesem Kapitel werden die Herstellung und die Charakterisierung von  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ -Dünnschichten (BZT) dargestellt, die auf  $\text{SrRuO}_3$ -gebufferten Strontiumtitanat-Substraten abgeschieden wurden. Dabei werden  $\text{BaTiO}_3$ - (BT),  $\text{BaZr}_{0,12}\text{Ti}_{0,88}\text{O}_3$ - (B12ZT),  $\text{BaZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$ - (B20ZT) und  $\text{BaZr}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_3$ -Dünnschichten (B30ZT) untersucht. Die Auswahl dieser Zusammensetzungen basiert auf den Eigenschaften entsprechender Massivmaterialien, da reines BT ein konventionelles Ferroelektrikum ist, B12ZT gemäß des BZT-Phasendiagramms eine Zusammensetzung nahe des invarianten kritischen Punktes aufweist, B20ZT die Umwandlung zwischen ferro- und paraelektrischer Phase bei Raumtemperatur durchläuft und B30ZT relaxor-artige Eigenschaften zeigt. Aus der Literatur ist bekannt, dass sich all diese Eigenschaften günstig auf die elektrokalendarischen Eigenschaften auswirken können.

Für die Herstellung der BZT-Dünnschichten wird gezeigt, dass sich insbesondere der Sauerstoffhintergrunddruck während der Deposition wesentlich auf die Eigenschaften der Schichten auswirkt. Anschließend wird der Einfluss des unterschiedlichen Zr-Gehalts anhand von Proben diskutiert, die unter optimierten Depositionsbedingungen hergestellt wurden. Dazu werden die strukturellen Eigenschaften anhand von verschiedenen Röntgenmessverfahren, Photoelektronenspektroskopie sowie Atomkraft- und Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. Mit temperaturabhängigen Permittivitäts-, Restleitfähigkeits- und Polarisationsmessungen werden die funktionalen Eigenschaften bestimmt. Die daraus resultierende indirekte Bestimmung des EKEs und deren Limitierungen werden im Anschluss diskutiert.

### 4.1 Schichtherstellung mit gepulster Laserdeposition

Für die Herstellung der BZT-Schichten werden keramische PLD-Targets verwendet, die in ihrer jeweiligen stöchiometrischen Zusammensetzung vorliegen. Die zur Herstellung der Schichten verwendeten Depositionsparameter sind in Tab. 2 zusammengefasst.

**Tab. 2:** Depositionsparameter für die BZT-Dünnschichten.

Depositionstemperatur $T_{\text{Dep}}$	750 °C ... 850 °C
Sauerstoffhintergrunddruck $p_{\text{O}_2}$	0,01 mbar ... 0,05 mbar
Laser-Energiedichte $w$	1,0 J cm <sup>-2</sup> ... 1,75 J cm <sup>-2</sup>
Laserpuls-Wiederholrate $f_{\text{Dep}}$	5 Hz

### 4.1.1 Einfluss des Sauerstoffhintergrunddrucks

Aus der Literatur <sup>[138–141]</sup> ist bekannt, dass die Eigenschaften BT-basierter Dünnschichten maßgeblich von dem bei der Deposition verwendeten Sauerstoffhintergrunddruck beeinflusst werden. In eigenen vorangegangenen Untersuchungen <sup>[126]</sup> wurden BT-Dünnschichten bei Sauerstoffdrücken zwischen 0,01 mbar und 0,3 mbar hergestellt. Dabei zeigten nur in 0,01 mbar Sauerstoff deponierte BT-Schichten eine homogene und defektfreie Struktur. Bei Drücken  $\geq 0,05$  mbar traten Zwillinge und eine Fremdphase auf. BZT-Dünnschichten, die mit dem an BT optimierten Sauerstoffhintergrunddruck hergestellt wurden, wiesen ebenfalls gute strukturelle Eigenschaften auf. In der hier vorliegenden Arbeit wurden zusätzliche BZT-Schichten bei Sauerstoffdrücken zwischen 0,01 mbar und 0,05 mbar abgeschieden, um eine weitere Feinabstimmung der Depositionsbedingungen vorzunehmen.

### Phasenanalyse mit Röntgendiffraktometrie

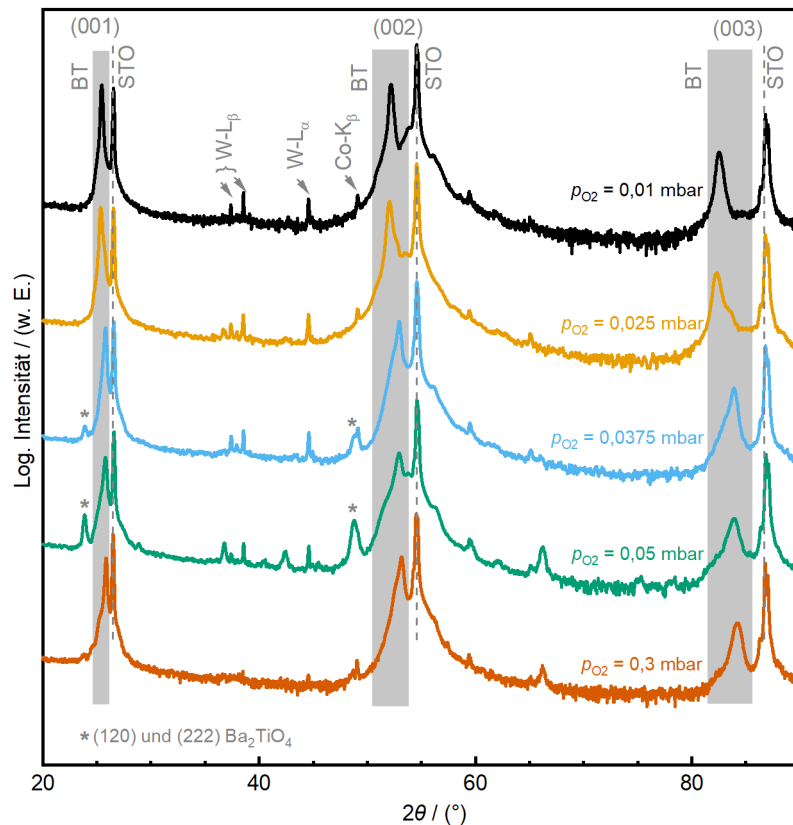
Die Röntgendiffraktogramme dieser Versuchsreihe sind in Abb. 4-1 dargestellt.<sup>4</sup> Für alle Proben zeigen sich die intensitätsstarken  $(00\ell)$ -Reflexe des einkristallinen STO-Substrats, die in den Diffraktogrammen durch gestrichelte Linien gekennzeichnet sind. Daneben sind jeweils bei kleineren  $2\theta$ -Winkeln die zur BT-Perowskit-Phase gehörenden  $(00\ell)$ -Maxima zu erkennen. Im  $2\theta$ -Bereich zwischen  $35^\circ$  und  $50^\circ$  treten in allen Diffraktogrammen intensitätsschwache  $(002)$ -STO-Reflexe auf, die durch Kobalt- $K_\beta$ -, Wolfram- $L_\alpha$ - und Wolfram- $L_\beta$ -Strahlung erzeugt werden. Diese Maxima sind beispielhaft in dem zu 0,01 mbar Sauerstoff gehörenden Diffraktogramm markiert. Für die in 0,0375 mbar und 0,05 mbar Sauerstoff abgeschiedenen Schichten sind zusätzliche intensitätsschwache Reflexe vorhanden. Die Maxima bei  $66,1^\circ$  könnten von der  $(211)$ -BT-Netzebenen-schar stammen und somit auf eine zweite Kristallorientierung in diesen Proben hinweisen. Die Reflexe bei  $23,8^\circ$  bzw.  $48,8^\circ$ , die mit einem Stern markiert sind, lassen sich den  $(120)$ - bzw.  $(222)$ -Netzebenen-scharen der Ba-reicheren Phase  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  zuordnen, die möglicherweise durch eine Stöchiometrievariation gebildet wird. Die Bildung der  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ -Fremdphase wurde beispielsweise von Lee et al. <sup>[142]</sup> für BT-Keramiken mit erhöhter Ba-Konzentration beobachtet. Für die in 0,01 mbar und 0,3 mbar Sauerstoff abgeschiedene Schicht treten diese Reflexe nicht auf, das heißt  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  wird nur bei mittleren Sauerstoffhintergrunddrücken gebildet. Diese Beobachtung entspricht den Untersuchungen von Gonzalo et al. <sup>[143]</sup>, die für mit PLD hergestellte BT-Schichten eine

---

<sup>4</sup> Die Diffraktogramme wurden mit einem Röntgendiffraktometer vom Typ *Bruker D8 Advance* gemessen. Zur Analyse wurde  $\text{Co-K}_\alpha$ -Strahlung verwendet. Ein Eisen-Filter diente zur Abschwächung der  $\text{K}_\beta$ -Reflexe. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Diffraktogramme jeweils auf Werte zwischen null und eins normiert.

Abhängigkeit zwischen dem Hintergrunddruck und einer erhöhten Ba-Konzentration untersucht haben. Demnach liegt für relativ niedrige Hintergrunddrücke ( $p_{\text{O}_2} \leq 10^{-2}$  mbar) die mittlere freie Weglänge in der gleichen Größenordnung wie der Abstand zwischen Target und Substrat, sodass die Streuwahrscheinlichkeit gering ist, sich alle ablatierten Spezies relativ frei ausbreiten können und sich eine annähernd stöchiometrische Schichtzusammensetzung einstellt. Für mittlere Drücke ( $p_{\text{O}_2} \leq 10^{-1}$  mbar) ist die mittlere freie Weglänge deutlich kleiner als der Abstand zwischen Target und Substrat, der hierbei etwa der Länge der Plasmakeule entspricht. In diesem Fall ist die Streuung der ablatierten Spezies an den Molekülen des Hintergrundgases der dominierende Prozess. Da die Atommasse von Barium und Titan unterschiedlich ist, werden sie unterschiedlich stark gestreut und die relative Bariumkonzentration im Zentrum der Plasmakeule erhöht sich. Für die hier dargestellten Untersuchungen könnten Hintergrunddrücke zwischen 0,0375 mbar und 0,05 mbar demzufolge im kritischen Druckbereich liegen, in dem ein Ba-Überschuss entsteht und in dessen Folge die  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ -Phase gebildet wird. In Stöchiometrieuntersuchungen, auf die im folgenden Abschnitt eingegangen wird, zeigen in 0,0375 mbar Sauerstoff abgeschiedene BT-Schichten im Vergleich zu dem verwendeten Target und in 0,01 mbar deponierten Schichten eine leicht erhöhte Ba-Konzentration. Bei hohem Sauerstoffdruck ist die Ausdehnung der Plasmakeule kleiner als der Abstand zwischen Target und Substrat, eine vollständige Thermalisierung der Teilchen findet statt und im Weiteren bewegen sich die thermalisierten Teilchen durch Diffusionsprozesse zur Substratoberfläche<sup>[143]</sup>. Durch die Diffusion relativieren sich die unterschiedlichen Winkelverteilungen von Barium und Titan, sodass sich die Konzentrationen wieder angleichen. Dies könnte für die hier in 0,3 mbar Sauerstoff deponierte Schicht der Fall sein, die keine Ba-reiche  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ -Fremdphase aufweist.

Bislang wurde der Einfluss des Sauerstoffhintergrunddrucks auf die Deposition von reinen BT-Schichten diskutiert. Der ursprüngliche in dieser Arbeit verfolgte Ansatz war, die an BT optimierten Depositionsbedingungen anschließend für die Zr-haltigen Proben zu übernehmen. Für diese Schichten zeigten sich im Laufe der Untersuchungen allerdings leicht abweichende Abhängigkeiten, die im Folgenden exemplarisch an B20ZT-Proben diskutiert werden. Die Röntgendiffraktogramme von B20ZT-Schichten, die mit Sauerstoffdrücken zwischen 0,01 mbar und 0,05 mbar hergestellt wurden, zeigen im Vergleich zu den Messungen an BT (Abb. 4-1) keine zusätzlichen Besonderheiten und sind daher nicht dargestellt. Es zeigt sich für die gesamte BZT-Probenserie ein phasenreines  $(00\ell)$ -orientiertes Wachstum der Perowskit-Phase. Insbesondere sind keine auf die  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ -Fremdphase hinweisende Reflexe vorhanden.



**Abb. 4-1:** In  $\theta$ - $2\theta$ -Geometrie gemessene Diffraktogramme von 375 nm BT-Dünnschichten, die in unterschiedlichen Sauerstoffhintergrunddrücken  $p_{\text{O}_2}$  deponiert wurden. ( $T_{\text{Dep}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $w = 1 \text{ J/cm}^2$ ,  $f_{\text{Dep}} = 5 \text{ Hz}$ )

## Stöchiometrie

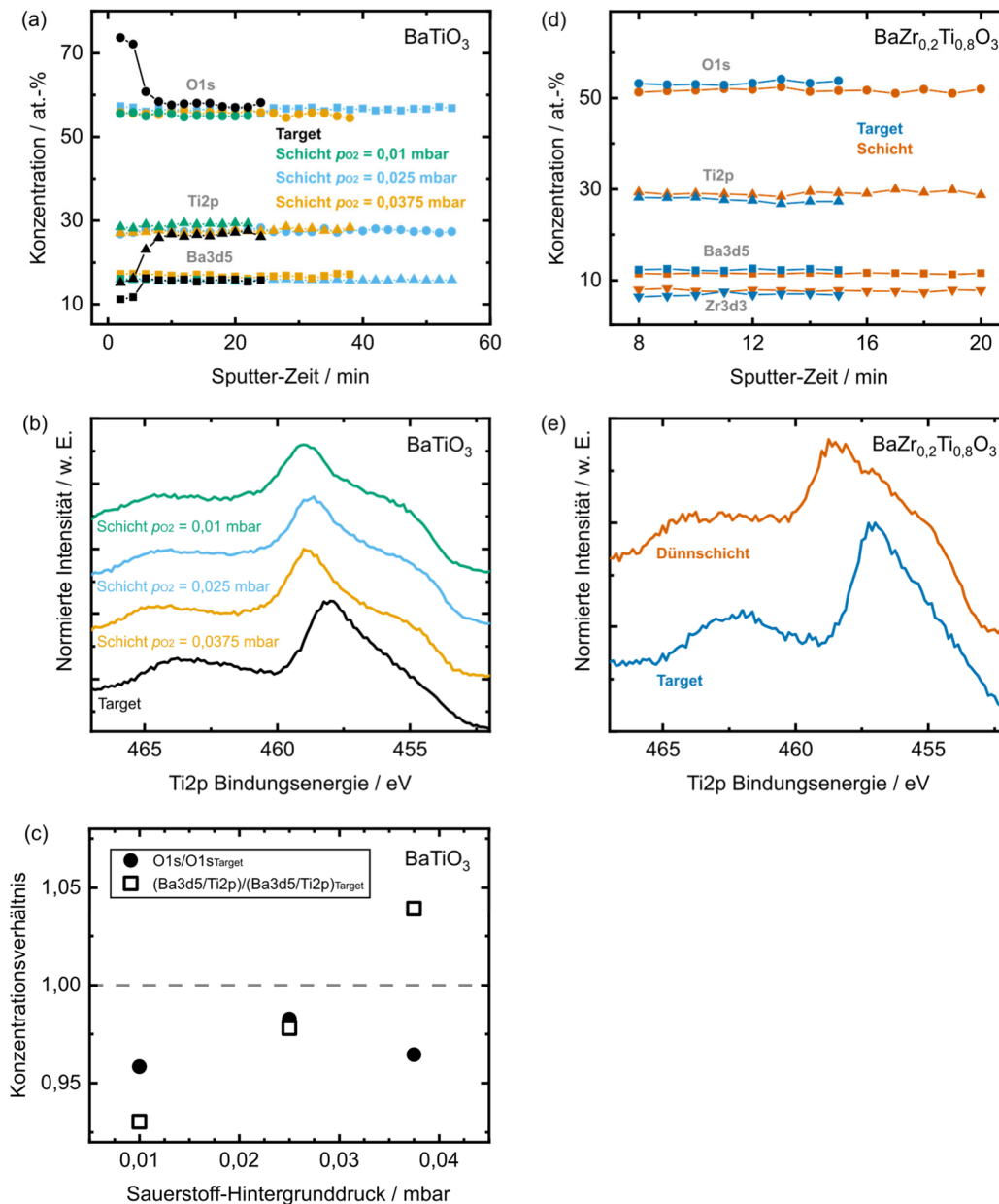
Im Rahmen der Arbeit wurde die stöchiometrische Zusammensetzung der Dünnschichten mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (englisch: X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) untersucht.<sup>5</sup> Eine quantitative Bewertung ist dabei nur möglich, wenn die Ergebnisse mit einem Standard bekannter Zusammensetzung verglichen werden. Als Referenz dienen hier die zur Deposition verwendeten polykristallinen Targetmaterialien.

<sup>5</sup> Die XPS-Analysen wurden am IFW Dresden durch Dr. Steffen Oswald mit einem PHI 5600 CI System von *Physical Electronics* durchgeführt. Die Proben werden dabei mit  $\text{Mg-K}\alpha$ -Röntgenstrahlung (400 W) angeregt. Der laterale Wechselwirkungsbereich auf der Probenoberfläche hat etwa einen Durchmesser von 800  $\mu\text{m}$ . Die Spektren werden mit einem hemisphärischen Elektronenanalysator mit einer Pass-Energie von 29 eV aufgenommen. Für Tiefenprofil-Untersuchungen wird eine Fläche von 2 mm x 2 mm mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen abgerastert, deren Energie 3,5 keV beträgt. Dabei ist die effektive Sputterrate, die an einer  $\text{SiO}_2$ -Referenzprobe bestimmt wurde, etwa 3,3 nm/min.

In Abb. 4-2 (a) sind die Ergebnisse der XPS-Analysen für das verwendete BT-Targetmaterial und für drei Dünnschichtproben, die bei unterschiedlichen Sauerstoffhintergrunddrücken abgeschieden wurden, dargestellt. Die zum Target gehörenden schwarz dargestellten Tiefenprofile zeigen nach einer Dauer von etwa zehn Minuten das Erreichen eines Sputtergleichgewichts, in welchem die Konzentrationen der einzelnen Komponenten annähernd konstant sind. Die mittleren Konzentrationen für Sauerstoff, Titan und Barium weichen mit 58 At.-%, 28 At.-% und 15 At.-% deutlich von den theoretischen Werten des BTs (60 At.-%, 20 At.-% und 20 At.-%) ab. Eine quantitative Auswertung von XPS-Untersuchungen hängt einerseits von der gemessenen Intensität der charakteristischen Emissionslinien und andererseits von der energieabhängigen Empfindlichkeit des Spektrometers und elementspezifischen Sensitivitätsfaktoren ab. Für die einzelnen Elemente liegen diese Faktoren als empirisch bestimmte Tabellenwerte vor. Einige Elemente weisen aber abhängig von ihrer chemischen Umgebung Veränderungen bzw. Verschiebungen der Peakform und dadurch veränderte Empfindlichkeitsfaktoren auf, was die quantitative Auswertung signifikant beeinflussen kann. Des Weiteren kommt es beim Sputterabtrag von mehrkomponentigen Materialien durch den Ionenbeschuss oftmals zu oberflächlichen Entmischung (Vorzugssputtern) und damit zu teilweise erheblichen Unterschieden zwischen Oberflächen- und Bulk-Konzentration. Dies wird hier als wesentliche Ursache für die ermittelte Konzentrationsabweichung angenommen, da die Gitterparameter sowie die Übergangstemperaturen der Targetmaterialien gut mit Literaturwerten übereinstimmen, was nur für annähernd stöchiometrische Zusammensetzungen zu erwarten ist.

Die in Abb. 4-2 (a) dargestellten Tiefenprofile der Dünnschicht-Proben wurden nach Erreichen des Sputtergleichgewichts gemessen und es zeigen sich für alle drei Elemente annähernd konstante Werte über die gesamte Dauer. Im Vergleich weisen das Targetmaterial und die Dünnschichtproben nur kleine Zusammensetzungsunterschiede auf. Für die Dünnschichten ist ein leichtes Sauerstoffdefizit von etwa 2 At.-% festzustellen und beim Konzentrationsverhältnis Ba/Ti gibt es geringfügige Unterschiede. Die in 0,01 mbar und 0,025 mbar Sauerstoff hergestellten Proben weisen ein schwaches Ba-Defizit auf, während die in 0,0375 mbar abgeschiedene Schicht etwas Ba-reicher ist. Diese Unterschiede werden in Abb. 4-2 (c) verdeutlicht, in der die auf die Targetwerte normierte Sauerstoffkonzentration sowie das Ba/Ti-Verhältnis in Abhängigkeit vom Sauerstoffhintergrunddruck dargestellt sind. Auf die möglichen Ursachen für diese Stöchiometrievariationen und deren Auswirkungen wird im Verlauf dieses Abschnitts noch eingegangen.

Die Ergebnisse der XPS-Untersuchungen für die B20ZT-Proben sind in Abb. 4-2 (d) dargestellt. Die einzelnen Konzentrationen des als Referenz dienenden Targetmaterials weichen wieder signifikant von der theoretischen Zusammensetzung ab, was auf die Unsicherheit der elementspezifischen Empfindlichkeitsfaktoren zurückgeführt werden kann. In 0,01 mbar Sauerstoff hergestellte B20ZT-Schichten



**Abb. 4-2:** Ergebnisse der Stöchiometrieuntersuchungen mit XPS: (a) Tiefenprofile, (b) Ti2p-Spektren und (c) Konzentrationsverhältnisse für BT-Proben. Die Schichten wurden bei unterschiedlichen Sauerstoffhintergrunddrücken ( $p_{\text{O}_2}$ ) abgeschieden. (d) Tiefenprofile und (e) Ti2p-Spektren für das B20ZT-Target und eine entsprechende Schicht, die in  $p_{\text{O}_2} = 0,01$  mbar abgeschieden wurde. Die Spektren in (b) und (e) wurden jeweils nach einer Sputterzeit von zehn Minuten gemessen und zur besseren Vergleichbarkeit auf eins normiert. ( $T_{\text{Dep}} = 800$  °C,  $w = 1$  J/cm<sup>2</sup>,  $f_{\text{Dep}} = 5$  Hz)

weisen im Vergleich zum Targetmaterial ein geringfügiges Sauerstoff- und Bariumdefizit auf, das Konzentrationsverhältnis von Ti und Zr ist aber annähernd gleich. In Abb. 4-2 (b) und (e) sind die Intensitätsverläufe im Bereich der Ti2p-Emissionslinie in Abhängigkeit von der Bindungsenergie für die BT- und B20ZT-Targetmaterialien und entsprechende Dünnschichtproben dargestellt. Für eine bessere Vergleichbarkeit sind die Profile jeweils auf eins normiert. Die lokalen Maxima

bei 464 eV und 458 eV können den Zuständen Ti2p<sub>1/2</sub> und Ti2p<sub>3/2</sub> für Titan in Oxidverbindungen zugeordnet werden. Die Bindungsenergie und die Asymmetrie des Ti2p<sub>3/2</sub>-Reflexes sind für die Dünnschichtproben größer als bei den Targetmaterialien. Die asymmetrischere Form ist insbesondere an der Schulter bei etwa 455 eV zu erkennen. Diese resultiert wahrscheinlich aus einem größeren Anteil an reduzierten Ti-Spezies, der zwar teilweise durch den Sputter-Prozess hervorgerufen werden kann, aber auch auf einen veränderten strukturellen Aufbau des Oxids hinweist. Diese Besonderheit korreliert mit dem beobachteten Sauerstoffdefizit in den Dünnschichtproben, denn die Ladungskompensation von Sauerstoffleerstellen erfolgt typischerweise durch den Einbau von Ti<sup>3+</sup>-Ionen. Schafranek et al. <sup>[144]</sup> führen in ihren XPS-Untersuchungen an (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>/Pt-Grenzflächen das Vorhandensein eines Ti<sup>3+</sup>-Signals ebenfalls auf Sauerstoffleerstellen zurück. Die BT-Dünnschichtproben weisen untereinander leicht unterschiedliche Bindungsenergien des Ti2p<sub>3/2</sub>-Intensitätsmaximums (bei etwa 458 eV) auf, was typischerweise ein weiteres Anzeichen für einen veränderten Oxidationszustand oder eine veränderte lokale chemische Umgebung ist. Eine mögliche Erklärung könnte das geringere Ba/Ti-Konzentrationsverhältnis der in 0,01 mbar deponierte Schicht sein, aus dem eine niedrigere Elektronendichte um die Ti-Atome und somit eine höhere Bindungsenergie resultiert. Ferner können auch weitere strukturelle Unterschiede wie eine veränderte Korngröße die Form der Intensitätsmaxima beeinflussen.

### Texturanalyse

In vorangegangenen Untersuchungen <sup>[126]</sup> wurde mit Texturmessungen die Bildung von {111}-Zwillingen in BT-Dünnschichten nachgewiesen, die im Sauerstoffdruckbereich zwischen 0,05 mbar und 0,3 mbar deponiert wurden. Nur in 0,01 mbar Sauerstoff abgeschiedene Schichten erwiesen sich als zwillingsfrei. In der Literatur wurde gezeigt, dass in BT-Schichten eine Zwillingsbildung stattfinden kann, wenn eine große Gitterfehlpassung <sup>[145]</sup> oder eine erhöhte Sauerstoffleerstellen-Dichte <sup>[141,145,146]</sup> vorhanden ist.

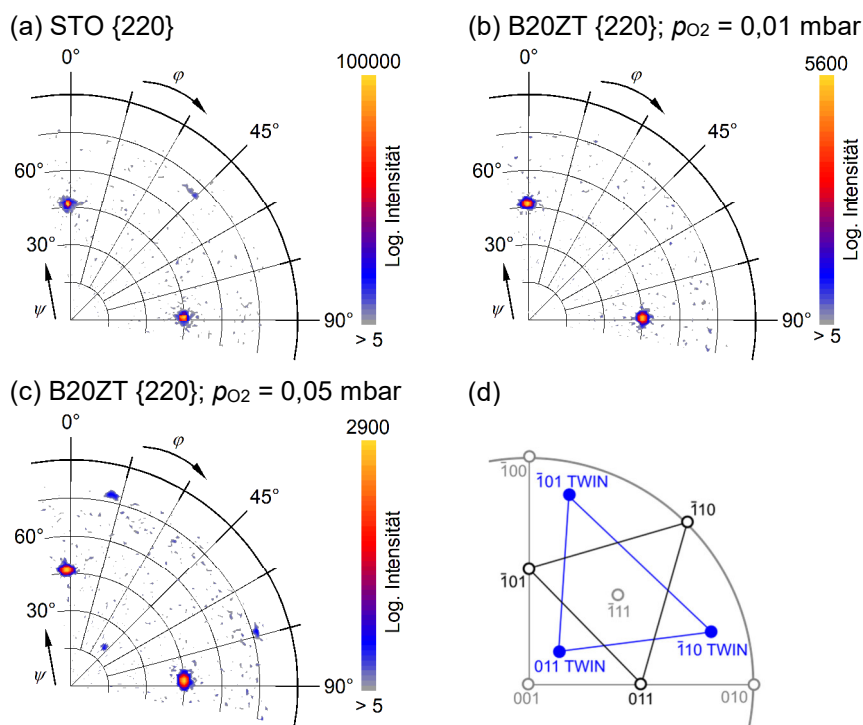
Im Folgenden soll diese Betrachtung am Beispiel von B20ZT auf das BZT-System ausgedehnt werden. In Abb. 4-3 (a) und (b) sind die {220}-STO- und die {220}-B20ZT-Polfigur einer in 0,01 mbar Sauerstoff hergestellten Probe dargestellt.<sup>6</sup> In beiden treten ausschließlich die ( $\bar{2}02$ ) und (022) Flächenpole bei  $\psi = 45^\circ$  auf, was ein vollständig epitaktisches Wachstum der Schicht anzeigt. Im Gegensatz dazu zeigt die {220}-Polfigur einer in 0,05 mbar Sauerstoff abgeschiedenen Probe (Abb. 4-3 (c)) weitere Maxima bei  $\psi \approx 19,5^\circ$  und  $\psi \approx 76,5^\circ$ . Diese Reflexe lassen

---

<sup>6</sup> Die Polfiguren wurden mit Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung gemessen. Dazu wurde ein Textur-Goniometer vom Typ *Phillips X`Pert PW3040* mit Graphit-Monochromator verwendet.

sich in  $\{nn0\}$ -Polfiguren von  $[001]$ -orientierten Dünnschichten durch eine Zwillingsbildung erklären <sup>[145]</sup>. Die zusätzlichen Flächenpole resultieren aus Kristalliten, die um  $60^\circ$  gegenüber der  $[111]$ -Kristallrichtung verdreht sind, was schematisch in Abb. 4-3 (d) gezeigt wird. Darin sind die  $\{nn0\}$ -Flächenpole, die von epitaktisch orientierten Kristalliten stammen, schwarz und die zu den verzwilligten Kristallbereichen gehörenden blau gekennzeichnet. Die  $\{220\}$ -Polfiguren einer verzwilligten und einer zwillingsfreien BT-Schicht sind zum Vergleich im Anhang in Abb. A-4 (a) und (b) dargestellt.

Während alle hergestellten BZT-Proben, die in einem Sauerstoffhintergrunddruck von 0,01 mbar deponiert wurden, durch eine vollständig zwillingsfreie Textur charakterisiert sind, weisen sämtliche in 0,05 mbar Sauerstoff deponierte Schichten Zwillinge auf. Bei einem Sauerstoffdruck von 0,0375 mbar ist die von verzwilligten Bereichen stammende Beugungsintensität bis zu 400 Mal geringer als die der regulär orientierten Kristallite. Die entsprechenden Reflexe sind somit nur in den Polfiguren von Proben sichtbar, die ausreichend hohe Beugungsintensitäten aufweisen. Polfiguren von in 0,0375 mbar Sauerstoff deponierten BT-Schichten zeigen bei einer Schichtdicke von 250 nm keine zwillingsbedingten Flächenpole, während diese für vergleichbare 375 nm dicke Schichten sichtbar sind. Es wäre daher möglich, dass in diesem Fall die dünneren Schichten tatsächlich zwillingsfrei sind, weil die Zwillings-



**Abb. 4-3:**  $\{220\}$ -Polfiguren eines STO-Substrates (a) und von 250 nm dicken B20ZT-Schichten, die in 0,01 mbar (b) sowie 0,05 mbar (c) Sauerstoff deponiert wurden. (d) Stereographische Projektion der Flächen eines kubischen Kristalls, adaptiert von Fahey et al. <sup>[145]</sup>. ( $T_{\text{Dep}} = 800$  °C,  $w = 1$  J/cm<sup>2</sup>,  $f_{\text{Dep}} = 5$  Hz)



bildung erst oberhalb einer bestimmten Schichtdicke einsetzt. Andererseits könnten auch in dünneren Schichten Zwillinge vorhanden sein, die aber durch das geringere Wechselwirkungsvolumen mit der Röntgenstrahlung eine nur schwache Beugungsintensität aufweisen, sodass sich die entsprechenden Reflexe in den Polfiguren nicht vom Untergrund abheben. Für BT treten Zwillinge in Schichten auf, die in  $p_{O_2} \geq 0,0375$  mbar deponiert wurden. Für B20ZT ist  $p_{O_2} \geq 0,05$  mbar der Grenzfall, für den Zwillinge nachgewiesen wurden. Dies steht möglicherweise mit der Sauerstoffhintergrunddruck-Abhängigkeit der out-of-plane Gitterparameter in Zusammenhang, auf die im Folgenden eingegangen wird (siehe Abb. 4-4).

### Gitterparameter

Die out-of-plane ( $d_{\perp}$ ) und in-plane Gitterparameter ( $d_{\parallel}$ ) für die BT-Probenserie sind in Abb. 4-4 durch offene Symbole dargestellt. Während der in-plane Gitterparameter für alle Dünnschichten annähernd konstant ist, weisen die in 0,01 mbar oder 0,025 mbar Sauerstoff abgeschiedenen Proben deutlich größere out-of-plane Gitterparameter und damit im Vergleich zu den anderen Proben und dem BT-Massivmaterial eine größere Tetragonalität auf. Die Schichten, die in  $p_{O_2} \geq 0,0375$  mbar deponiert wurden, zeigen senkrecht zur Substratoberfläche einen deutlich kleineren Gitterparameter, der zudem auch kleiner als der jeweilige in-plane Gitterparameter ist. Es wäre daher möglich, dass die spontane Polarisation in den entsprechenden Proben parallel zur Schichtebene orientiert ist. Eine vergleichbare Abhängigkeit des out-of-plane Gitterparameters vom Depositions-Sauerstoffdruck wurde von Hiltunen et al. <sup>[140]</sup> für epitaktische BT-Schichten auf MgO-Substraten gezeigt. Demnach führen substratinduzierte Spannungen für in 0,01 mbar Sauerstoff deponierte Schichten zur Bildung der tetragonalen Phase mit  $c$ -Achsenorientierung parallel zur Substratnormalen, oberhalb von 0,03 mbar wird der Substrateinfluss durch eine polykristalline Struktur der Schichten reduziert. Die hier untersuchten Dünnschichten sind zwar vollständig relaxiert aufgewachsen, wie in Abschnitt 4.1.3 noch gezeigt wird, doch innere Spannungen können neben der Gitterfehlpassung zwischen Substrat und Schicht auch weitere Ursachen haben. So können unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat <sup>[147,148]</sup>, depositionsbedingte Spannungen, die aus einer Anhäufung von Gitterdefekten wie Sauerstoffleerstellen resultieren <sup>[149,150]</sup>, oder Gitterverformungen, die durch strukturelle Phasenumwandlungen während des Abkühlens von Depositions- auf Raumtemperatur hervorgerufen werden <sup>[151]</sup>, eine Rolle spielen. Derartige Spannungen können in den in  $\geq 0,0375$  mbar Sauerstoff deponierten Schichten möglicherweise durch die beobachtete Zwillingsbildung abgebaut werden, während dies in den 0,01 mbar und 0,025 mbar Proben nicht möglich ist, was schließlich zu einer elastischen Deformation des Gitters in out-of-plane Richtung führt.

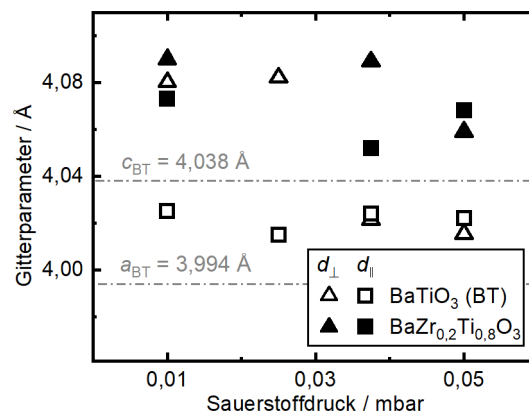
In der Literatur werden weitere Mechanismen diskutiert, um die Dehnung der Elementarzellen von BT-Dünnschichten zu erklären, die in einem niedrigen Sauerstoffhintergrunddruck abgeschieden wurden. Mi et al. <sup>[138]</sup> legen dar, dass durch die Deposition in einer sauerstoffarmen Atmosphäre Sauerstoffleerstellen im Kristallgitter entstehen können und folglich, zur Wahrung der Ladungsneutralität,  $\text{Ti}^{4+}$ - durch  $\text{Ti}^{3+}$ -Ionen ersetzt werden. Letztere weisen einen größeren Ionenradius auf und verursachen daher ein größeres Gittervolumen. Von Chen et al. <sup>[139]</sup> wird die Stöchiometrie der BT-Schichten als Ursache diskutiert, da sie abhängig vom verwendeten Sauerstoffdruck auch Variationen des Ba/Ti-Konzentrationsverhältnisses festgestellt haben. Sie fanden für niedrige Sauerstoffhintergrunddrücke (0,0066 mbar) ein  $c/a$ -Verhältnis von 1,032 und eine Ba-reiche Zusammensetzung. Mit steigendem Sauerstoffhintergrunddruck ging die tetragonale Verzerrung zurück, das Ba/Ti-Konzentrationsverhältnis wurde kleiner und näherte sich bei 0,053 mbar dem idealen Wert von eins an. Für die hier untersuchten BT-Dünnschichten wurden gegenüber dem verwendeten Target sowohl ein geringes Sauerstoffdefizit als auch Variationen des Ba/Ti-Verhältnisses mit XPS-Messungen festgestellt. Anders als von Chen et al. beobachtet, <sup>[139]</sup> deutet sich für die hier untersuchten Dünnschichten mit gedehnten out-of-plane Gitterparametern (Deposition in 0,01 mbar bzw. 0,025 mbar Sauerstoff) bei Betrachtung des Ba/Ti-Verhältnisses aber kein Ba-Überschuss, sondern eher ein Ba-Defizit an. Nur für die in 0,0375 mbar Sauerstoff abgeschiedene Probe, die in out-of-plane Richtung nicht gedehnt ist, zeigt sich tendenziell ein schwacher Ba-Überschuss. Alle untersuchten Dünnschichten sind um etwa 1 At.-% sauerstoffärmer als das verwendete BT-Target und zwischen den bei unterschiedlichen Hintergrunddrücken abgeschiedenen Schichten zeigt sich keine Korrelation zwischen  $p_{\text{O}_2}$  und der Sauerstoffkonzentration. Demnach wäre der Zusammenhang zwischen out-of-plane Gitterparameter und Sauerstoffhintergrunddruck eher auf das sich ändernde Ba/Ti-Konzentrationsverhältnis zurückzuführen.

Für B20ZT-Schichten zeigt sich eine ähnliche Abhängigkeit der Gitterparameter vom Sauerstoffhintergrunddruck wie für reines BT (Abb. 4-4 gefüllte Symbole). Es können demnach zwei Bereiche unterschieden werden: bei vergleichsweise niedrigem Druck liegt eine tetragonale Verzerrung mit out-of-plane Orientierung der  $c$ -Achse vor, bei höherem Druck ist die Tetragonalität tendenziell geringer und die  $c$ -Achse ist parallel zur Schichtebene orientiert. Der Übergang zwischen den Bereichen liegt für BZT zwischen 0,0375 mbar und 0,05 mbar Sauerstoff, für reine BT-Schichten unterhalb von 0,0375 mbar. Eine der zuvor diskutierten Ursachen ist eine vom Hintergrunddruck abhängige Stöchiometrievariation in den Schichten. Für eine in 0,01 mbar Sauerstoff deponierte B20ZT-Schicht beträgt die auf den Targetwert normierte Sauerstoffkonzentration 0,97 und liegt somit im Bereich der BT-Proben. Das normierte  $\text{Ba}/(\text{Ti}+\text{Zr})$ -Konzentrationsverhältnis hat einen Wert von 0,87. Die B20ZT-Schicht weist somit ein größeres Ba-Defizit auf als die bei gleichem Sauerstoffdruck deponierte BT-Schicht. Sofern bei höheren Drücken abgeschiedene

B2OZT-Schichten ebenfalls eine niedrigere Ba-Konzentration aufweisen als entsprechende BT-Proben, könnte dies erklären, warum die Ba-reiche  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ -Phase für BZT nicht gebildet wird. Zudem wäre dies ein Hinweis darauf, dass für die Deposition von BZT-Schichten mit möglichst idealer Stöchiometrie ein anderer Sauerstoffhintergrunddruck notwendig ist als für reines BT. Die Variation der Ba- und Ti-Konzentrationen und das beobachtete Sauerstoffdefizit liegen aber im Bereich der anzunehmenden Unsicherheit des Messverfahrens von etwa 1 At.-% und sind daher mit einer gewissen Vorsicht zu betrachten. Letztendlich lässt sich anhand der vorliegenden Daten nicht zweifelsfrei beantworten, in welchem Maße sich die beobachteten Stöchiometrievariationen auf die Änderung der Gitterkonstanten auswirken.

Zhang et al. <sup>[152,153]</sup> führen den Zusammenhang zwischen niedrigem Sauerstoffhintergrunddruck bei der Deposition und gedehntem out-of-plane Gitterparameter andererseits darauf zurück, dass der Sauerstoffhintergrunddruck die kinetische Energie der ablatierten Teilchen beeinflusst, was sich auf die Gitterkonstanten der BT-Schicht auswirkt. Dieses Verhalten wurde zuvor von Lee et al. <sup>[154]</sup> anhand eines Modells diskutiert, welches die Energie der ablatierten Teilchen und die damit verbundenen thermischen Schwingungen mit dem Ionenabstand in der deponierten Schicht in Zusammenhang bringt. Neben dem Hintergrunddruck beeinflusst auch die zur Deposition verwendete Laserenergiedichte die kinetische Energie der ablatierten Teilchen. In der vorliegenden Arbeit zeigte sich für in 0,05 mbar Sauerstoff abgeschiedene BT-Schichten keine Abhängigkeit der Gitterparameter von der verwendeten Laserenergiedichte (siehe Abschnitt 4.1.2), die zwischen  $1,0 \text{ J/cm}^2$  und  $1,75 \text{ J/cm}^2$  variiert wurde. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass die Änderung der Gitterparameter eher durch andere Effekte verursacht wird.

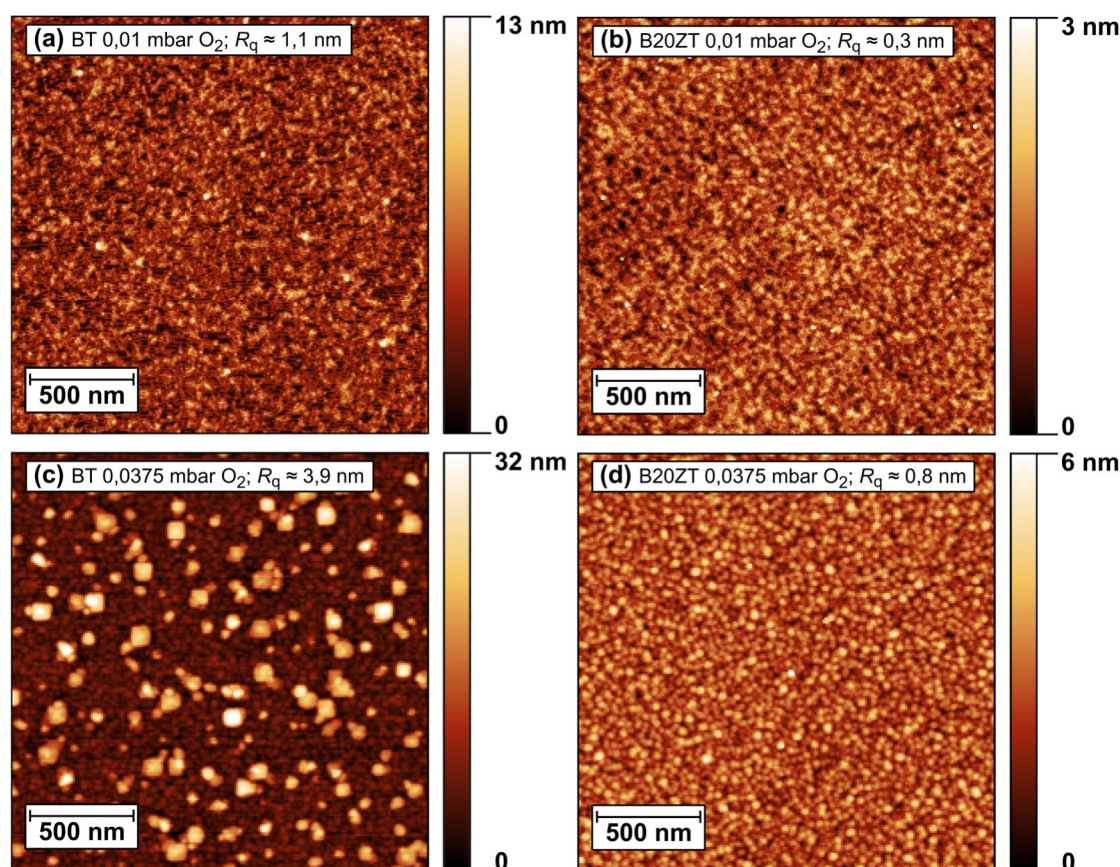
Durch die komplexen Wechselbeziehungen der Depositionsparameter untereinander und die Auswirkungen auf unterschiedliche Eigenschaften lässt sich anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht abschließend beantworten, auf welchen Effekt die Gitterparameter-Abhängigkeit zurückzuführen ist.



**Abb. 4-4:** Out-of-plane ( $d_{\perp}$ ) und in-plane Gitterparameter ( $d_{\parallel}$ ) von 250 nm BZT-Schichten, die in unterschiedlichen Sauerstoffhintergrunddrücken hergestellt wurden.

## Oberflächenmorphologie

Die Oberflächentopographie von BT- und B20ZT-Schichten, die in 0,01 mbar bzw. 0,0375 mbar Sauerstoff abgeschieden wurden, sind in Abb. 4-5 dargestellt.<sup>7</sup> Während Schichten mit Zr-Substitution eine homogene feinkörnige Struktur aufweisen, ist die Topographie der BT-Proben durch zusätzliche größere Körner gekennzeichnet. Dabei zeigen sich eher globulare sowie quaderförmige Strukturen, die unregelmäßig über die gesamte Oberfläche verteilt sind. In Röntgendiffraktogrammen und Texturmessungen weisen derartige Proben Reflexe auf, die einer  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ -Zweitphase und  $\{111\}$ -Zwillingen zugeordnet werden können. Es stellt sich daher die Frage, ob diese strukturellen Auffälligkeiten mit den quaderförmigen Körnern



**Abb. 4-5:** Oberflächenmorphologie von in 0,01 mbar und 0,0375 mbar Sauerstoff deponierten 250 nm BT- und B20ZT-Dünnschichten. ( $T_{\text{Dep}} = 800$  °C,  $w = 1$  J/cm<sup>2</sup>,  $f_{\text{Dep}} = 5$  Hz)

<sup>7</sup> Für die AFM-Analysen wurde ein *Cypher S* von *Asylum Research* verwendet. Die Probenoberflächen wurden mit dem intermittierenden Modus untersucht. Für eine bessere Darstellung erfolgte ein Untergrundabgleich („Plane fit“ und „Flatten“) mit Hilfe der Software *Gwyddion 2.36*. Die Oberflächenrauheit wird als mittlere quadratische Rauheit  $R_q$  angegeben.

in Zusammenhang stehen. Derartige Defekte zeigen sich nicht für stärker verzwilligte Proben, bei denen gleichzeitig ein phasenreines Wachstum der Perowskit-Phase nachgewiesen wurde. Von einem direkten Zusammenhang zwischen den in Abb. 4-5 ersichtlichen Defekten und den  $\{111\}$ -Zwillingen ist daher nicht auszugehen. Es ist stattdessen eher wahrscheinlich, dass die quaderförmigen Kristallite mit der Bildung der  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  Phase korrelieren, da für alle Schichten, die diese Oberflächendefekte aufweisen, entsprechende Beugungsreflexe in den Diffraktogrammen gemessen wurden.

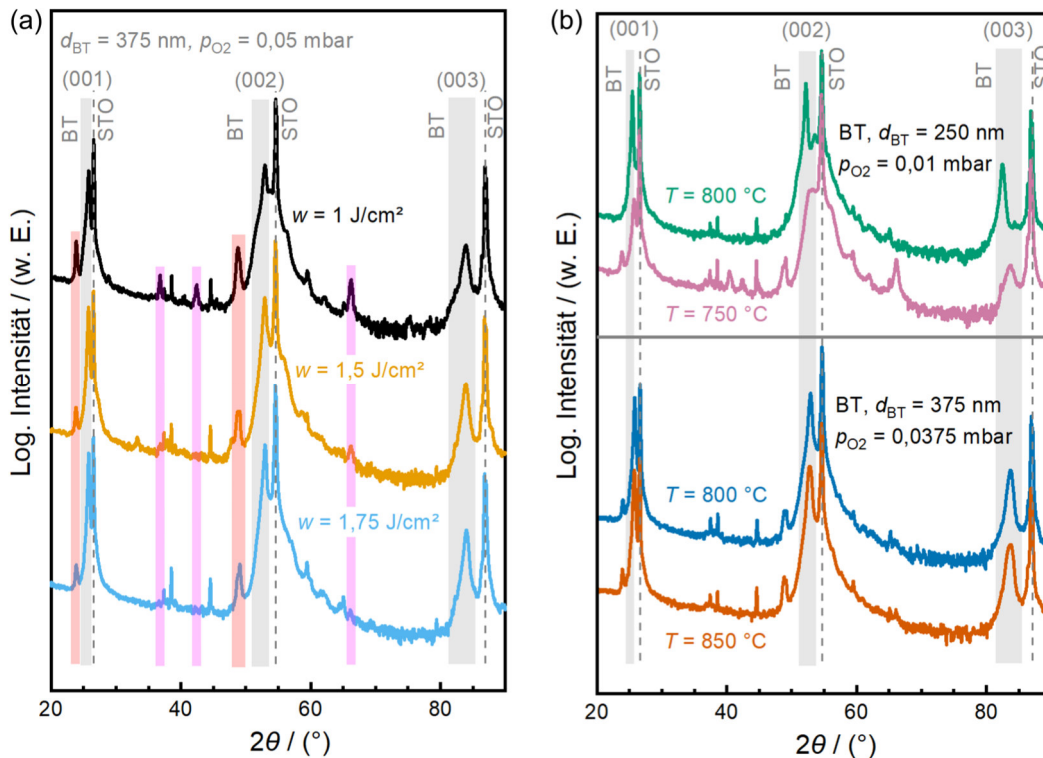
Auf Grund der in diesem Abschnitt dargestellten Ergebnisse wurden alle im Weiteren diskutierten BT-Proben in  $p_{\text{O}_2} = 0,01$  mbar und alle Zr-haltigen Schichten in  $p_{\text{O}_2} = 0,0375$  mbar deponiert, sofern nicht anders angegeben.

#### 4.1.2 Einfluss der Laserenergiedichte und Depositionstemperatur

Für eine weitere Optimierung der Depositionsbedingungen wurde der Einfluss der Laserenergiedichte und der Depositionstemperatur auf die strukturellen Eigenschaften der BT-Dünnschichten untersucht. In Abb. 4-6 (a) sind die Röntgendiffraktogramme von Proben dargestellt, die mit unterschiedlichen Laserenergiedichten zwischen  $1,0 \text{ J/cm}^2$  und  $1,75 \text{ J/cm}^2$  deponiert wurden. Für diese Probenserie wurde ein Sauerstoffhintergrunddruck von  $0,05$  mbar verwendet. Mit steigender Laserenergiedichte sind im Wesentlichen zwei Änderungen zu beobachten. Zum einen erhöht sich die Intensität der zu den  $(00\ell)$ -Netzebenenscharen gehörenden Reflexen leicht und zum anderen werden die rot bzw. rosa unterlegten Maxima kleiner. Die Reflexe bei  $23,8^\circ$  und  $48,8^\circ$  stammen wahrscheinlich von der  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ -Fremdphase, die durch einen Ba-Überschuss gebildet werden könnte und bereits in Abhängigkeit vom Sauerstoffhintergrunddruck beobachtet wurde. Die rosa hinterlegten Reflexe könnten ebenfalls von der  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ -Phase stammen oder auf anders orientierte BT-Netzebenenscharen zurückzuführen sein. Die zusätzliche Korrelation zwischen der Bildung von  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  und der Laserenergiedichte bekräftigt die Vermutung, dass die mittlere freie Weglänge eine entscheidende Rolle spielt und die ablatierten Ba- und Ti-Spezies auf dem Weg vom Target zum Substrat durch Kollisionen mit dem Hintergrundgas unterschiedlich stark gestreut werden, woraus eine Erhöhung der Ba-Konzentration resultieren kann. Dieser Sachverhalt wurde von Gonzalo et al. <sup>[143]</sup> für BT-Schichten beschrieben und bereits in Abschnitt 4.1.1 diskutiert. Demnach tritt ein Ba-Überschuss auf, wenn die mittlere freie Weglänge der ablatierten Spezies deutlich kleiner ist als der Abstand zwischen Target und Substrat. Die mittlere freie Weglänge wird sowohl durch den Druck des Hintergrundgases als auch durch die Laserenergie beeinflusst. Von daher ist es möglich, dass bei konstantem Hintergrunddruck auch in Abhängigkeit von der Laserenergiedichte ein erhöhtes Ba/Ti-Verhältnis auftreten kann, aus dem die Bildung der Ba-reicheren  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ -Phase

resultiert. Dies eröffnet die Möglichkeit,  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ -freie Schichten mit einer optimalen Kombination aus Hintergrunddruck und Laserenergiegedichte abzuschneiden. Alle weiteren hier dargestellten Schichten wurden deshalb mit einer Laserenergiegedichte von  $1,0 \text{ J/cm}^2$  und niedrigem Sauerstoffhintergrunddruck abgeschieden.

Der Einfluss der Depositionstemperatur  $T_{\text{Dep}}$  auf die Struktur von BT-Dünnschichten ist in Abb. 4-6 (b) dargestellt. Die Abbildung ist in eine obere und untere Hälfte unterteilt, in denen jeweils zwei Röntgendiffraktogramme von Proben miteinander verglichen werden, deren Herstellungsbedingungen sich nur durch die Depositionstemperatur unterscheiden. Bei einer Depositionstemperatur von  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  statt  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  weisen die  $(00\ell)$ -Maxima der BT-Perowskitphase eine deutlich niedrigere Intensität auf. Zudem zeigen sich Reflexe, die wahrscheinlich der  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ -Phase oder anders orientierten BT-Kristalliten zuzuordnen sind. Die niedrigere Temperatur begünstigt das  $(00\ell)$ -orientierte Wachstum der BT-Perowskitphase somit nicht. Aus einer Erhöhung der Substrattemperatur auf  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  resultieren keine in den Diffraktogrammen (Abb. 4-6 (b) unten) oder den Texturmessungen (nicht dargestellt) ersichtlichen strukturellen Änderungen. Es wurde daher im Weiteren die ursprünglich verwendete Depositionstemperatur von  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  beibehalten.

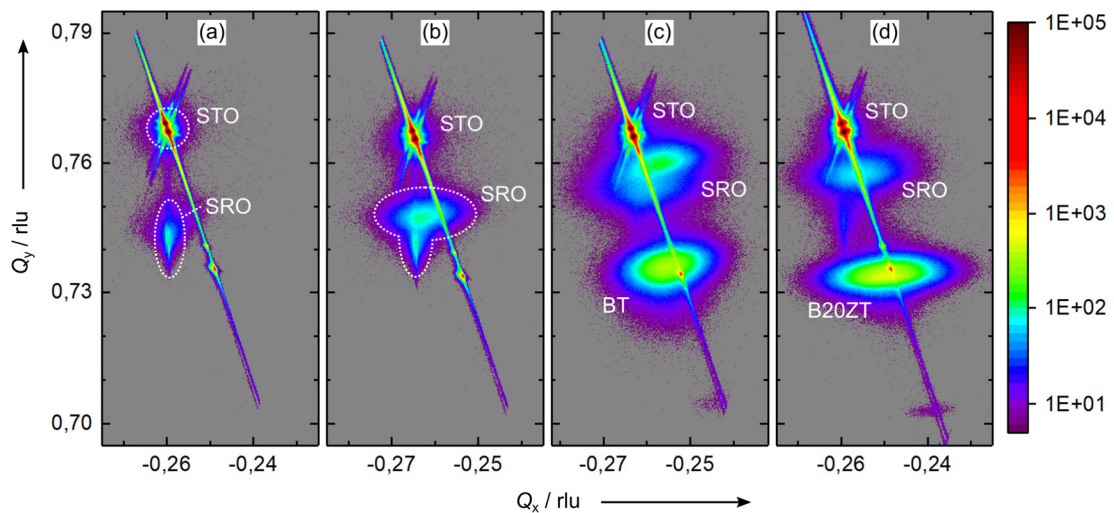


**Abb. 4-6:** Röntgendiffraktogramme von BT-Dünnschichten. (a) Variation der Laserenergiegedichte  $w$  und (b) Einfluss der Depositionstemperatur  $T_{\text{Dep}}$ . Die in (a) rot hinterlegten Intensitätsmaxima können der Fremdphase  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  zugeordnet werden. Die rosa markierten Reflexe könnten sowohl von  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ - oder Fehlorientierungen der BT-Phase stammen.

### 4.1.3 Spannungszustand

Die hergestellten Dünnschicht-Heterostrukturen wurden mit *Reciprocal Space Mapping* (RSM) untersucht, um einerseits die out-of-plane und in-plane Gitterparameter zu bestimmen sowie um andererseits zu prüfen, ob ein kohärent verspanntes oder ein relaxiertes Schichtwachstum stattgefunden hat.

In Abb. 4-7 (a) ist für eine auf STO deponierte 50 nm dicke SRO-Schicht der Bereich um den  $(\bar{1}03)$ -Reflex im reziproken Raum dargestellt.<sup>8</sup> Der intensitätsstarke Substratreflex und das streifenförmige SRO-Maximum weisen den gleichen  $Q_x$ -Wert und somit den gleichen in-plane Parameter auf.<sup>9</sup> Die SRO-Schicht ist demzufolge kohärent auf dem STO-Substrat aufgewachsen, was durch die geringe Gitterfehlpassung von -0,1 % ermöglicht wird. Im Vergleich dazu weist das SRO-Maximum einer 50 nm dicken SRO-Schicht (Abb. 4-7 (b)) zusätzliche Beugungsintensität bei kleineren  $Q_x$ -Werten auf, was typischerweise die Relaxation der gitterfehlpassungsinduzierten Spannungen anzeigt. Anhand der RSM-Abbildung einer aus 25 nm SRO, 250 nm BT und 50 nm SRO aufgebauten Heterostruktur (Abb. 4-7 (c)) wird deutlich, dass das BT vollständig relaxiert aufgewachsen ist, das heißt gitterfehlpassungsinduzierte Spannungen wurden in der Nähe der SRO/BT-Grenzfläche durch den Einbau von Stufenversetzungen abgebaut. Der SRO-Peak in Abb. 4-7 (c) resultiert aus der Überlagerung der Beugungsintensität der unteren und oberen



**Abb. 4-7:** RSM-Darstellung des  $(\bar{1}03)$ -Reflexes für unterschiedliche auf STO-Einkristallen abgeschiedene Schichtstrukturen: (a) 25 nm SRO, (b) 50 nm SRO, (c) 25 nm SRO / 250 nm BT / 50 nm SRO und (d) 25 nm SRO / 250 nm B20ZT / 50 nm SRO. Die  $Q_x$ - und  $Q_y$ -Koordinaten sind in reziproken Gittereinheiten angegeben (englisch: reciprocal lattice units, rlu).

<sup>8</sup> Für die Charakterisierung wurde ein hochauflösendes Textur-Goniometer vom Typ *Phillips X'Pert PW3040* verwendet. Es wurde mit Cu- $K_\alpha$ -Strahlung gemessen.

<sup>9</sup> Der  $Q_x$ -Wert ist direkt proportional zum in-plane Gitterparameter.

Elektrodenschicht. Dabei weist die obere Elektrode eine größere in-plane Gitterkonstante auf, die mit der des BT korreliert. Dies deutet daraufhin, dass die Top-Elektrode zumindest teilweise verspannt aufwächst. Für Dünnschichten mit Zr-Anteil wird in Abb. 4-7 (d) exemplarisch die RSM-Darstellung einer aus 25 nm SRO, 250 nm B2OZT und 50 nm SRO bestehenden Heterostruktur gezeigt. Die BZT Dünnschichten wachsen ebenfalls vollständig relaxiert auf. Im Unterschied zu der vergleichbaren BT-Probe (Abb. 4-7 (c)) weist das zur oberen SRO-Elektrode gehörende Beugungsmaxima aber einen kleineren  $Q_x$ -Wert bzw. in-plane Gitterparameter (3,954 Å) auf als die darunterliegende B2OZT-Schicht (4,056 Å). Folglich wächst die Top-Elektrode hier vollständig relaxiert auf, was wahrscheinlich aus der größeren Gitterfehlpassung von etwa 2,6 % resultiert.

Grundsätzlich ließen sich innere Spannungen durch zusätzliche Röntgenbeugungsexperimente quantitativ charakterisieren. Da derartige Untersuchungen für Dünnschichten relativ aufwendig sind und eine Spannungsanalyse nicht im Fokus der vorliegenden Arbeit steht, wurden entsprechende Messungen nicht durchgeführt. Bereits die Analyse homogener Spannungszustände erfordert eine präzise Messung möglichst hochindizierter Netzebenenabstände bei unterschiedlichen Kippwinkeln, was für epitaktische Dünnschichten durch die starke Absorption und die durch Gitterdefekte induzierte Peakverbreiterung erschwert wird <sup>[155]</sup>. In Dünnschichten treten überdies häufig inhomogene Spannungszustände auf, die zum Beispiel aus der Relaxation der Gitterfehlpassung resultieren können und eine Spannungsanalyse zusätzlich erschweren.

#### **Einfluss der thermischen Ausdehnung**

Beim Abkühlen einer Probe von der Depositions- auf Raumtemperatur wird die laterale Längenänderung der Dünnschicht durch den thermischen Ausdehnungskoeffizienten ( $\alpha$ ) des Substrats bestimmt. Weist das Substrat im Vergleich zu einer BT-Dünnschicht einen niedrigeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf, wird die Schicht bei der Abkühlung von der Depositionstemperatur einer kleineren Kontraktion unterworfen als im freien Zustand. Dies führt innerhalb der Schicht zu Zugspannungen in in-plane Richtung und begünstigt, dass sich bei der Umwandlung von der kubischen in die tetragonale Phase die  $a$ -Achsen des BTs parallel zur Schichtnormalen und die längere  $c$ -Achsen senkrecht zur Normalen orientieren. Im Zuge der Umwandlung kontrahieren die  $a$ -Achsen und die  $c$ -Achse dehnt sich, sodass die thermisch induzierten Spannungen reduziert werden <sup>[156]</sup>. Der thermische Ausdehnungskoeffizient der kubischen Phase von BT im Temperaturbereich zwischen  $T_C = 120$  °C und  $T = 1200$  °C beträgt etwa  $(0,9 \dots 1,8) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  <sup>[148,157-163]</sup>. Ausgehend davon könnte, wie von Tyunina et al. <sup>[164]</sup> beschrieben, ein mittlerer thermischer Ausdehnungskoeffizient von  $\alpha_{\text{BT}} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  angenommen werden, der beim Abkühlen von Depositions- auf Raumtemperatur zu einer Zugspannung in der Schicht



führen würde, da im relevanten Temperaturbereich  $\alpha_{\text{BT}}$  etwas größer ist als  $\alpha_{\text{STO}} = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  [157,165]. In diesem Fall würde eine Orientierung der  $c$ -Achse parallel zur Schichtebene begünstigt werden. Mit XRD-Messungen wurde die Temperaturabhängigkeit der out-of-plane STO- und BT-Gitterparameter zwischen 250 °C und Raumtemperatur beispielhaft an einer BT-Dünnschichtprobe untersucht. In diesem Temperaturbereich zeigte sich jeweils ein linearer Anstieg mit  $\alpha_{\text{STO}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  bzw.  $\alpha_{\text{BT}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Die zuvor angenommenen Ausdehnungskoeffizienten konnten somit bestätigt werden. Im Temperaturverlauf zeigten sich darüber hinaus keine Hinweise auf einen strukturellen Phasenübergang.

Die Gitterparameter der Dünnschichten sind ferner aber auch von dem bei der Deposition verwendeten Sauerstoffhintergrunddruck abhängig, wie in Abschnitt 4.1.1 diskutiert wurde. So weisen in 0,01 mbar Sauerstoff abgeschiedene Schichten eine größere out-of-plane als in-plane Gitterkonstante auf, die auf eine Orientierung der  $c$ -Achsen senkrecht zur Schichtebene hinweist und prinzipiell mit einer kompressiven Verspannung in Verbindung stehen sollte. Im Gegensatz dazu zeigen die in  $\geq 0,0375$  mbar Sauerstoff deponierten BT-Schichten kleinere out-of-plane Gitterparameter, die mit in-plane orientierten  $c$ -Achsen und Zugspannungen korrelieren würden. Durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten hervorgerufene Spannungen wären aber für alle Schichten gleich groß, sodass hier noch andere Effekte eine wesentliche Rolle spielen müssen. Weiterführende Beugungsuntersuchungen könnten daher helfen, das Zusammenspiel von thermischer Dehnung und Schichtstruktur besser zu verstehen. Es wäre insbesondere von Interesse, ob und bei welcher Temperatur der strukturelle Übergang zwischen kubischer und tetragonaler Phase in den hier untersuchten Dünnschichten stattfindet. Dazu wären temperaturabhängige Beugungsuntersuchungen notwendig, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch nicht mit der notwendigen Messgenauigkeit in einem ausreichend großen Temperaturbereich durchgeführt werden konnten. Auf die Phasenumwandlung der Dünnschichten wird in Abschnitt 4.2.2 anhand von temperaturabhängigen Permittivitätsmessungen eingegangen.

#### 4.1.4 Gefüge und Grenzflächen

Um das Gefüge der Dünnschichten und die Beschaffenheit der Grenzflächen zu charakterisieren, wurden ausgewählte Proben mit hochauflösender Transmissions-elektronenmikroskopie (englisch: high resolution transmission electron microscopy, HRTEM) untersucht. Die HRTEM-Aufnahmen des Schichtquerschnitts einer B20ZT-Dünnschicht ist in Abb. 4-8 (a)-(c) dargestellt.<sup>10</sup> In Abb. 4-8 (a) sind das STO-Substrat, die untere und obere SRO-Elektrode, die B20ZT-Schicht sowie zur

---

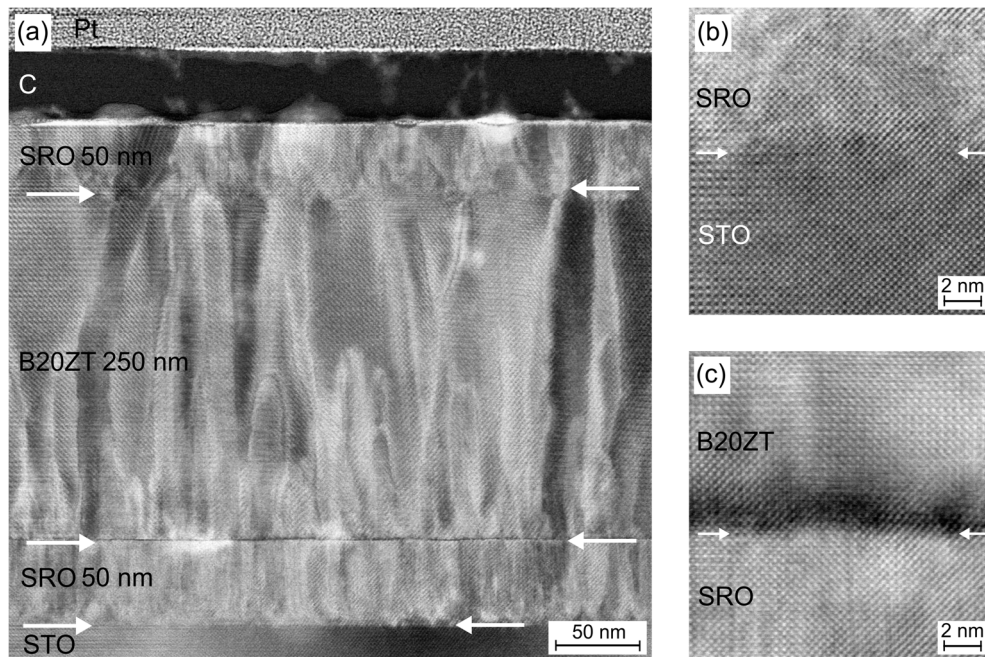
<sup>10</sup> Die HRTEM-Untersuchungen wurden von Sebastian Schneider an einem *Titan TEM 80/300* von FEI durchgeführt. Die TEM-Lamellen wurden von Almut Pöhl mit einem *FEI Helios 600i FIB* präpariert.

Präparation des Querschnitts dienende Kohlenstoff- und Platin-Riegel zu erkennen. In der B20ZT-Schicht zeigen sich kolumnare Körner, die in out-of-plane Richtung orientiert sind. Die lateralen Abmessungen der Kristallite vergrößern sich mit zunehmender Schichtdicke und es zeigt sich eine relativ große Oberflächenrauigkeit. Diese Kornstruktur ist charakteristisch für eine während der Deposition stattfindende Wachstumsauslese. Vergleichbare BT-basierte Dünnschichtproben mit kolumnarem Gefüge wurden von verschiedenen Gruppen gezeigt <sup>[139,166-169]</sup>. Der Hell-Dunkel-Kontrast zwischen den stängelförmigen Körnern könnte durch einen Orientierungskontrast entstehen und auf eine gewisse Mosaizität in den Schichten hindeuten. Andererseits können hier auch Effekte eine Rolle spielen, die auf die Präparation oder die Beschaffenheit der TEM-Lamelle zurückzuführen sind.

Die Grenzflächen zwischen STO-Substrat und unterer SRO-Elektrode sowie zwischen unterer SRO-Elektrode und B20ZT-Schicht sind in Abb. 4-8 (b) und (c) dargestellt. An der Periodizität der hell erscheinenden Atomsäulen ist die Kristallinität der Dünnschichten gut zu erkennen.<sup>11</sup> Die periodische Anordnung der Atomsäulen setzt sich über die STO-SRO-Grenzfläche (Abb. 4-8 (b)) fort und bestätigt damit im Bereich der Grenzfläche das kohärente Wachstum der unteren Elektrode, welches sich in RSM-Untersuchungen von vergleichbaren Proben (Abb. 4-7 (a) und (b)) gezeigt hat. Die in Abb. 4-8 dargestellte Probe weist eine 50 nm dicke untere SRO-Elektrode auf, innerhalb derer gemäß Abb. 4-7 (b) die Gitterfehlpassung gegenüber dem Substrat durch den Einbau von Versetzungen relaxiert. Die in der Übersichtsaufnahme (Abb. 4-8 (a)) erkennbare kolumnare Struktur (Hell-Dunkel-Kontrast) deutet auch auf eine Relaxation hin. Um die auftretenden Versetzungstypen und die lokale Verteilung im Detail zu untersuchen, wären zusätzliche HRTEM-Untersuchungen notwendig, die jedoch nicht im Fokus der vorliegenden Arbeit standen. In Abb. 4-8 (c) zeigt sich im Bereich der SRO-B20ZT-Grenzfläche ein dunkel erscheinender Streifen mit einer Dicke von zwei bis drei Nanometern. Dieser Kontrast kann durch unterschiedliche Effekte hervorgerufen werden. Einerseits können Gitterverzerrungen und Defekte einen Einfluss haben, da diese durch die relativ große Gitterfehlpassung zwischen SRO und B20ZT verstärkt nahe der Grenzfläche auftreten sollten. Dies wurde in HRTEM-Untersuchungen an  $(\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3})\text{TiO}_3$ -SRO-<sup>[167]</sup> und BT-STO-Grenzflächen<sup>[138]</sup> in ähnlicher Weise diskutiert. Zudem könnte es eine Rolle spielen, dass die Probe nach der Deposition der

---

<sup>11</sup> Die HRTEM-Abbildungen wurden mit einem Weitwinkel-Dunkelfeld-Ringdetektor (englisch: high angle annular dark field, HAADF) aufgenommen. Durch diesen werden Elektronen detektiert, die unter einem großen Winkel von der Probe gestreut werden. Je höher die Ordnungszahl der Atome ist, an denen die Elektronen gestreut werden, desto stärker ist die Streuung und desto höher ist die detektierte Intensität. Schwere Elemente erscheinen in der resultierenden Abbildung somit heller.



**Abb. 4-8:** TEM-Untersuchung eines SRO-B20ZT-SRO-Schichtstapels: (a) Übersichtsaufnahme, in der am oberen Bildrand eine Kohlenstoff- und Platinschicht sichtbar sind, die zur Präparation der TEM-Lamelle dienen und in der Abbildung mit C bzw. Pt bezeichnet sind; Detailansicht im Bereich der Grenzfläche zwischen (b) STO-Substrat und unterer SRO-Elektrode sowie (c) unterer SRO-Elektrode und B20ZT-Schicht. Die Grenzflächen sind jeweils durch zwei Pfeile gekennzeichnet.

unteren Elektrode abgekühlt und aus dem Vakuum ausgeschleust wurde, bevor anschließend die B20ZT-Schicht abgeschieden wurde. Weiterhin könnten auch eine abweichende Stöchiometrie in der Randzone oder Präparationseffekte einen Einfluss haben. Im Gegensatz zur klar ersichtlichen unteren Grenzfläche der B20ZT-Schicht ist der Übergang zur oberen SRO-Elektrode weniger deutlich zu erkennen. Sie zeigt sich jedoch am Übergang der breiteren stängelartigen B20ZT-Kristallite in der Bildmitte zu den feineren kolumnaren Körnern des SRO. Diese Grenzfläche ist wesentlich rauer als die im Bereich der unteren Elektrode und resultiert aus der größeren Kornstruktur innerhalb der B20ZT-Schicht. Durch das feinkörnigere Wachstum der oberen SRO-Schicht entsteht eine relativ glatte Probenoberfläche.

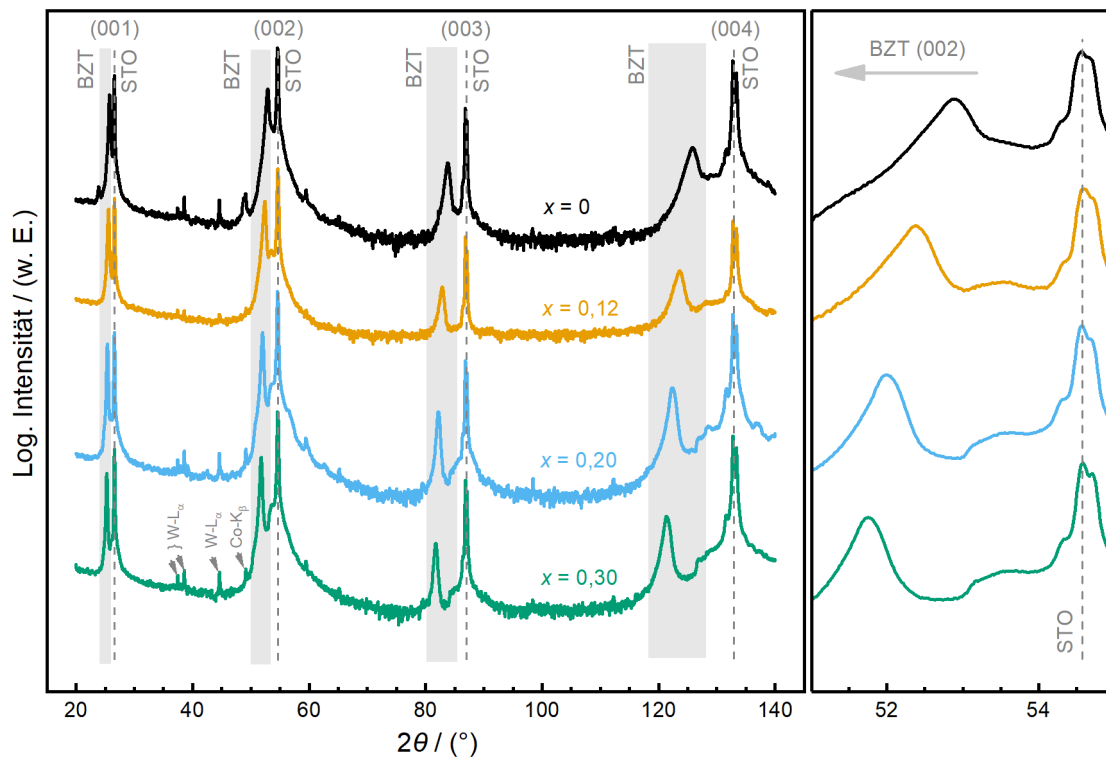
## 4.2 Einfluss des Zr-Gehalts

Im vorangegangenen Abschnitt wurde der Einfluss der Depositionsparameter auf die Kristallstruktur, die Oberflächenbeschaffenheit und die Schichtmorphologie dargestellt. Im Weiteren werden nun die Eigenschaften von BZT-Schichten diskutiert, die unter optimierten Bedingungen abgeschieden wurden. Es stellt sich die Frage, ob die Substitution von Ti mit Zr in den Dünnschichten zu einer vergleichbaren

Änderung der charakteristischen Eigenschaften wie in entsprechenden Massivmaterialien führt. Von Interesse sind diesbezüglich insbesondere die Phasenumwandlungen sowie die Feld- und Temperaturabhängigkeit der elektrischen Polarisation, da deren Verhalten eng mit dem EKE verknüpft ist. Dazu werden im Folgenden zunächst die Ergebnisse von Röntgenuntersuchungen, Polarisations-, Kapazitäts- und Leckstrommessungen diskutiert, bevor dann im nächsten Abschnitt auf die Charakterisierung der elektrokalischen Eigenschaften eingegangen wird.

#### 4.2.1 Strukturelle Eigenschaften

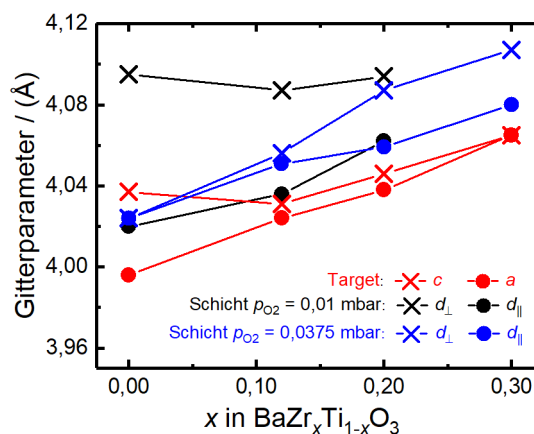
Abb. 4-9 zeigt die Röntgendiffraktogramme von BZT-Schichten mit Zr-Gehalten von  $x = 0$ ,  $x = 0,12$ ,  $x = 0,2$  und  $x = 0,3$ . Alle Intensitätsprofile weisen neben den Reflexen des STO-Einkristalls die  $(00\ell)$ -Maxima der BZT-Perowskitphase auf. Für die Proben mit Zr-Substitution sind keine Reflexe vorhanden, die anderen Netzebenen oder weiteren Phasen zuzuordnen wären, was auf ein phasenreines Wachstum der Perowskitphase mit  $(00\ell)$ -Orientierung schließen lässt. Im Diffraktogramm der reinen BT-Schicht sind zusätzliche intensitätsschwache Reflexe vorhanden, die einer bariumreicheren  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ -Fremdphase zugeordnet werden können (siehe Abschnitt 4.1.1). Für Dünnschichten mit Zr-Substitution wurde bei



**Abb. 4-9:** In  $\theta$ - $2\theta$ -Geometrie gemessene Diffraktogramme für 250 nm BZT-Dünnschichten mit unterschiedlichem Zr-Gehalt  $x$ . Der Winkelbereich nahe des  $(002)$ -BZT-Reflexes ist rechts vergrößert, um die von  $x$  abhängige Verschiebung zu verdeutlichen.

allen untersuchten Sauerstoffhintergrunddrücken weder diese noch eine andere Fremdphase beobachtet. In der rechten Hälfte von Abb. 4-9 wird beispielhaft für den Winkelbereich nahe des (002)-Reflexes gezeigt, dass sich mit zunehmendem Zr-Gehalt die (00 $\ell$ )-BZT-Maxima zu kleineren Beugungswinkeln verschieben, das heißt die Netzebenenabstände in Richtung der Oberflächennormalen werden größer.

Die out-of-plane ( $d_{\perp}$ ) und in-plane Gitterparameter ( $d_{\parallel}$ ) der hergestellten Dünnschichtproben wurden mit RSM-Messungen bestimmt. Die Werte sind in Abb. 4-10 in Abhängigkeit vom Zr-Gehalt für BZT-Schichten dargestellt, die in einem Sauerstoffhintergrunddruck von 0,01 mbar (schwarze Symbole) bzw. 0,0375 mbar (blaue Symbole) abgeschieden wurden. Als Referenz sind rot die  $a$ - und  $c$ -Gitterkonstanten für die entsprechenden Targetmaterialien dargestellt. Für beide Probenserien sowie für das Targetmaterial wird der parallel zur Schichtebene orientierte Gitterparameter bzw. die  $a$ -Achse mit zunehmendem Zr-Gehalt größer. Dies resultiert aus der Substitution von  $\text{Ti}^{4+}$ - mit  $\text{Zr}^{4+}$ -Ionen, die einen größeren Ionenradius aufweisen und damit das Volumen der Elementarzellen dehnen <sup>[116,170]</sup>. Für die in 0,01 mbar Sauerstoff hergestellten Proben ist  $d_{\perp}$  im Vergleich zur  $c$ -Achse des Massivmaterials deutlich gestreckt und für alle Zusammensetzungen annähernd gleich groß. Eine vergleichbare Dehnung ist bei den in 0,0375 mbar hergestellten Schichten für  $x \geq 0,2$  zu beobachten. Für diesen Sauerstoffhintergrunddruck sind die  $d_{\perp}$ -Werte für die B12ZT- und die BT-Probe aber deutlich kleiner und  $d_{\perp}$  ist etwa so groß wie  $d_{\parallel}$ . Dieses Verhalten ist möglicherweise auf eine unterschiedliche Stöchiometrie zurückzuführen, die im Zusammenhang mit dem Sauerstoffdruck in Abschnitt 4.1.1 diskutiert wurde. Die Dehnung in out-of-plane Richtung ist demnach abhängig vom Ba/Ti-Verhältnis, das für in 0,01 mbar Sauerstoff abgeschiedene BT- und B20ZT-Schichten 0,93 bzw. 0,87 beträgt. Das Verhältnis steigt für BT mit zuneh-



**Abb. 4-10:** Out-of-plane und in-plane Gitterparameter von 250 nm dicken BZT-Schichten in Abhängigkeit vom Zr-Gehalt  $x$ . Die Proben wurden in einem Sauerstoffhintergrunddruck von 0,01 mbar (schwarze Symbole) bzw. 0,0375 mbar (blaue Symbole) hergestellt. Die  $a$ - und  $c$ -Gitterkonstanten für die entsprechenden Targetmaterialien sind rot dargestellt. Die Linien dienen der besseren Übersichtlichkeit.

mendem Sauerstoffhintergrunddruck an. Für  $p_{\text{O}_2} = 0,0375$  mbar beträgt der Wert 1,04 und die starke out-of-plane Dehnung verschwindet. Für B20ZT-Dünnschichten könnte durch das geringere Ausgangsniveau des Konzentrationsverhältnisses bei  $p_{\text{O}_2} = 0,0375$  mbar noch ein Ba-Defizit vorhanden sein, dass zur Dehnung von  $d_{\perp}$  führt. Sofern sich B12ZT tendenziell wie BT und B30ZT ähnlich wie B20ZT verhalten, würde dies den Verlauf von  $d_{\perp}$  für die in  $p_{\text{O}_2} = 0,0375$  mbar abgeschiedene Probenserie in Abb. 4-10 erklären.

#### 4.2.2 Permittivität

Für Ferroelektrika ist die Umwandlungstemperatur von der ferro- in die paraelektrische Phase typischerweise durch ein lokales Maximum der temperaturabhängigen Permittivität gekennzeichnet. Um den Einfluss des Zr-Gehalts auf die Umwandlungstemperatur zu zeigen, wird im Folgenden die Temperaturabhängigkeit der relativen Permittivität von BZT-Dünnschichten betrachtet, die in einem Sauerstoffhintergrunddruck von 0,0375 mbar abgeschieden wurden.

Der Temperaturverlauf der relativen Permittivität ( $\epsilon_r$ ) von etwa 250 nm dicken BZT-Schichten ist in Abb. 4-11 (a) dargestellt<sup>12</sup>. Alle Proben weisen ein einzelnes breites  $\epsilon_r$ -Maximum im untersuchten Temperaturbereich auf. Mit zunehmendem Zr-Gehalt verschiebt sich die Temperatur der maximalen Permittivität ( $T_m$ ) zu niedrigeren Temperaturen. Dieser Trend ist ausgehend vom quasibinären Zustandsdiagramm des  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ -Materialsystems<sup>[21]</sup> sowie entsprechenden Permittivitätsmessungen von keramischen Proben<sup>[71,115]</sup> und Dickschichten<sup>[20]</sup> zu erwarten.

Eine Besonderheit der in Abb. 4-11 (a) dargestellten Permittivitätsverläufe sind die breiten Maxima. Für Festkörperlösungen wie  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  ist dies für  $x \geq 0,2$  bis zu einem gewissen Grad auch für Massivproben charakteristisch<sup>[21,115]</sup> und zeigt einen diffusen Phasenübergang an. Für reines BT hingegen, das für Massivproben bei  $T_C$  einen Phasenübergang erster Ordnung aufweist, ist es eine Besonderheit, die dennoch häufig für Dünnschichten beobachtet wird. Ein diffuser Phasenübergang kann für Dünnschichten aus der mechanischen Verklammerung mit dem Substrat und inhomogenen Spannungszuständen in der Schicht<sup>[140,147,151,171,172]</sup>, lokaler struktureller Unordnung<sup>[140,147,173]</sup> sowie Variationen der chemischen Zusammensetzung<sup>[171,173]</sup> resultieren. In Kondensatorstrukturen mit asymmetrischen Grenzflächen können zudem innere elektrische Felder auftreten, die durch oberflächen- oder rand-

---

<sup>12</sup> Die relative Permittivität wurde aus temperaturabhängigen Kapazitätsmessungen unter Verwendung von Gleichung (6) bestimmt. Die Proben wurden dazu zunächst auf die Maximaltemperatur aufgeheizt und anschließend während des Abkühlens mit einem *HP 4284A Precision LCR Meter* gemessen. Das Temperaturinkrement betrug 10 K. Zur Anregung wurde eine Kleinsignalamplitude  $U_{\text{osz}}$  von 40 mV verwendet.

schicht-induzierte Vorspannungsfelder hervorgerufen werden und eine Verschmierung von Phasenübergängen erster sowie zweiter Ordnung verursachen können [174].

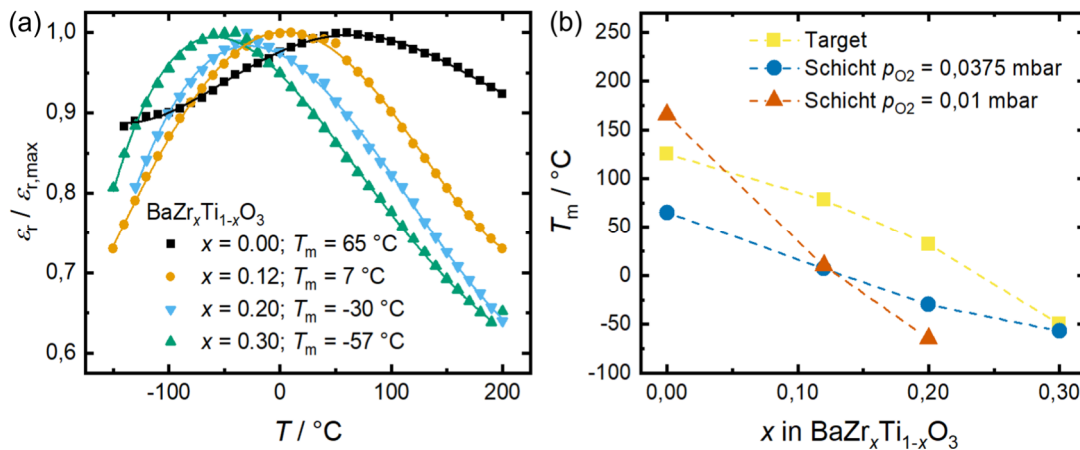
In Abb. 4-11 (b) wird die aus den  $\varepsilon_r(T)$ -Verläufen bestimmte Temperatur der maximalen Permittivität für Schichten mit unterschiedlichem Zr-Gehalt dargestellt.  $T_m$  liegt für alle in 0,0375 mbar Sauerstoff deponierten Schichten unterhalb der Referenztemperatur des entsprechenden Massivmaterials. Dies trifft auch auf Zr-haltige Schichten zu, die in 0,01 mbar Sauerstoff abgeschieden wurden. In diesem Fall weist die reine BT-Schicht allerdings einen höheren  $T_m$ -Wert von etwa 165 °C auf.

Für ferroelektrische Dünnschichten ist die Verschiebung von Übergangstemperaturen im Vergleich zu entsprechenden Massivproben eine in der Literatur häufig beschriebene Eigenschaft. Im Folgenden werden verschiedene Effekte diskutiert, die als Ursache in Frage kommen. Theoretische Untersuchungen, die auf der thermodynamischen LANDAU-Theorie, Zustandsfeld- oder Molekulardynamik-Simulationen basieren, haben gezeigt, dass in ferroelektrischen epitaktischen Dünnschichten Spannungen durch eine Gitterfehlpassung zwischen Schicht- und Substratmaterial induziert und somit die Übergangstemperaturen verändert werden können [81,82,109,110,175–177]. Demnach wird durch eine kompressive biaxiale Verspannung innerhalb der Schichtebene die Übergangstemperatur der Polarisationskomponente senkrecht zur Schichtebene erhöht, parallel zur Schichtebene verringert und für eine Zugbeanspruchung verhält es sich entsprechend umgekehrt [81,82,109]. In kohärent verspannten epitaktischen BT-Schichten kann daher die CURIE-Temperatur gegenüber dem Massivmaterial um mehrere Hundert Kelvin erhöht sein [178,179]. Rein auf gitterfehlpassungs-induzierten Spannungen beruhende Verschiebungen der Übergangstemperatur sind aber durch den praktisch erreichbaren Grad der Verspannung, die kritische Schichtdicke, oberhalb derer das Gitter durch den Einbau von Stufenversetzungen relaxiert, und die Auswahl an Substratmaterialien mit geeigneten Gitterparametern limitiert [38]. Die Schichtdicke aller in der vorliegenden Arbeit untersuchten BZT-Schichten ist  $\geq 200$  nm und liegt somit deutlich oberhalb der kritischen Schichtdicke, die für BT auf (001)-orientiertem STO weniger als 10 nm [180–182] beträgt. Mit steigendem Zr-Gehalt wird die Gitterfehlpassung gegenüber STO zudem noch größer und die kritische Schichtdicke nimmt ab. Die Relaxation der BZT-Schichten zeigt sich auch in den RSM-Untersuchungen, die in Abschnitt 4.1.3 diskutiert wurden.

Nichtsdestotrotz können auch relaxierte BT-basierte Schichten, die gedehnte parallel zur Substratnormalen orientierte  $c$ -Gitterachsen aufweisen, eine Erhöhung der Umwandlungstemperatur zeigen [140,147,173,183–185]. Dies ist auf schichtdickenabhängige Spannungsgradienten [185], die mechanische Verklammerung zum Substrat [140,184] oder unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Schicht [147] zurückzuführen. Andererseits wurde für BT-Schichten mit mehreren

Vorzugsorientierungen <sup>[169,186]</sup> gezeigt, dass sich  $T_m$  zu niedrigeren Temperaturen verschiebt. Unter Berücksichtigung dieser unterschiedlichen Untersuchungen ist es plausibel, dass  $T_m$  für die in 0,01 mbar Sauerstoff deponierten reinen BT-Schichten erhöht ist, da diese Proben gedehnte und in out-of-plane Richtung orientierte  $c$ -Achsen aufweisen. Im Gegensatz dazu haben in 0,0375 mbar Sauerstoff hergestellte Schichten annähernd gleich große out-of-plane und in-plane Gitterparameter, die kleiner als die  $c$ -Achse des BT-Massivmaterials sind. Die daraus resultierende verringerte Tetragonalität in den integralen Röntgenmessungen könnte durch das gleichzeitige Auftreten von  $a$ - und  $c$ -achsenorientierten Elementarzellen hervorgerufen werden, was zu der beobachteten Verringerung von  $T_m$  passen würde.

Jedoch zeigen alle Dünnschichten mit partieller Zr-Substitution unabhängig von der Sauerstoffatmosphäre bei der Deposition eine verringerte Übergangstemperatur, während gleichzeitig eine erhöhte tetragonale Verzerrung und out-of-plane orientierte  $c$ -Achsen vorliegen. Dies widerspricht zunächst scheinbar den vorangegangenen Überlegungen. Allerdings wurde von Catalan et al. <sup>[187]</sup> beschrieben, dass für Relaxor-Ferroelektrika im Gegensatz zu konventionellen ferroelektrischen Materialien aus einer kompressiven Verspannung in der Schichtebene eine Reduzierung der Umwandlungstemperatur in Dünnschichten resultieren kann. Demnach und unter der Berücksichtigung bzw. Annahme, dass die hier diskutierten Zr-haltigen Proben relaxor-ähnliche Eigenschaften aufweisen und dass die beobachtete tetragonale Verzerrung der Elementarzellen in out-of-plane Richtung aus einer herstellungsbedingten kompressiven in-plane Verspannung resultiert, wäre eine Reduktion von  $T_m$  plausibel.



**Abb. 4-11:** (a) Temperaturabhängigkeit der relativen Permittivität von in 0,0375 mbar Sauerstoff deponierten BZT-Dünnschichten, gemessen bei  $f_{\text{osz}} = 1$  kHz und normiert auf den jeweiligen Maximalwert; (b) Temperatur der maximalen Permittivität ( $T_m$ ) für Proben mit unterschiedlichem Zr-Gehalt.



Im Folgenden soll nun auf die bereits erwähnten relaxor-ähnlichen Eigenschaften der hier hergestellten Zr-haltigen Schichten eingegangen werden. Eine charakteristische Eigenschaft von Relaxor-Ferroelektrika ist die frequenzabhängige Verschiebung von  $T_m$ . In Abb. 4-12 (a) ist für eine 250 nm dicke B20ZT-Schicht die relative Permittivität  $\varepsilon_r$  und der Verlustfaktor  $D$  in Abhängigkeit von der Temperatur für Messfrequenzen von 0,1 kHz, 1 kHz und 10 kHz aufgetragen. Die Permittivitätsverläufe weisen jeweils ein deutlich ausgeprägtes Maximum im Bereich von  $T = -30$  °C auf. Mit steigender Frequenz verschiebt sich  $T_m$  zu höheren Temperaturen und der Maximalwert der Permittivität wird kleiner. Die in Abb. 4-12 (a) blau dargestellten  $D(T)$ Verläufe weisen im Bereich von  $T_m$  im Vergleich zu Massivproben von Relaxor-Materialien nur eine schwach ausgeprägte Anomalie auf. Der Verlustfaktor nimmt ausgehend von  $-150$  °C mit steigender Temperatur ab und im Bereich von  $T_m$  ist eine Schulter zu erkennen. Deren Position verschiebt sich analog zu  $T_m$  mit steigender Frequenz zu höheren Temperaturen. Für die B20ZT-Schicht zeigt sich insgesamt ein für Relaxor-Ferroelektrika typisches Verhalten.

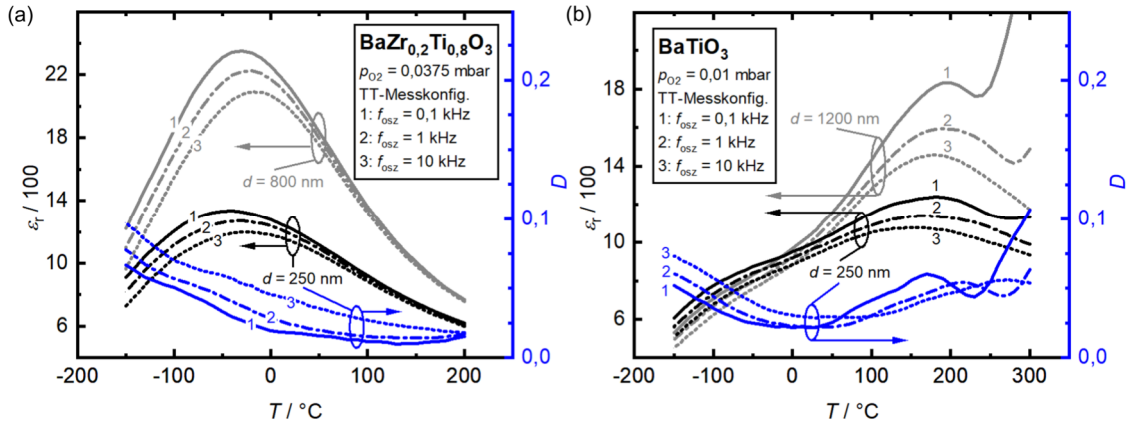
Die Frequenzabhängigkeit des  $\varepsilon_r(T)$ -Verlaufs zeigte sich in ähnlicher Weise auch für Proben mit einem Zr-Gehalt von 12 % oder 30 % (nicht dargestellt). Im Gegensatz dazu wurden relaxor-ähnliche Eigenschaften für BZT-Massivproben typischerweise erst bei Zr-Gehalten von mehr als 25 % beobachtet <sup>[21]</sup>. Jedoch wurde von Mihailova et al. für das Relaxor-Material  $\text{PbSc}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$  gezeigt, dass ein Sauerstoffdefizit einen größeren Einfluss auf die Ausbildung des Relaxor-Zustandes hat als der Grad der langreichweitigen chemischen Ordnung der B-Position im  $\text{ABO}_3$ -Perowskitgitter. Daher spekulieren sie, dass durch eine zunehmende Anzahl von Punktdefekten auch in anderen komplexen Perowskiten das Relaxor-Verhalten induziert werden kann. Die relaxor-artigen dielektrischen Eigenschaften der hier untersuchten B12ZT- und B20ZT-Schichten, deren strukturelle Eigenschaften auf das Vorhandensein von Sauerstoffleerstellen hinweisen, könnten folglich durch eben diese Defekte hervorgerufen werden.

In Abb. 4-12 (b) ist die Temperaturabhängigkeit der relativen Permittivität und des Verlustfaktors für eine 250 nm dicke BT-Probe dargestellt. Im Permittivitätsverlauf zeigt sich für die einzelnen Frequenzen jeweils ein breites Maximum im Bereich zwischen  $150$  °C und  $185$  °C.  $T_m$  nimmt in diesem Fall mit steigender Messfrequenz geringfügig ab. Die möglichen Ursachen für die generelle Erhöhung von  $T_m$  und die breiten Maxima im Vergleich zu BT-Massivmaterialien wurden zuvor bereits im Zusammenhang mit Abb. 4-11 diskutiert. Im Gegensatz zu den  $\varepsilon_r(T)$ -Verläufen zeigt sich für den Verlustfaktor eine stärkere Frequenzabhängigkeit und das jeweilige lokale Maximum oberhalb von  $150$  °C verschiebt sich mit steigender Messfrequenz zu höheren Temperaturen. Oberhalb von  $250$  °C steigt der Verlustfaktor für Frequenzen von 0,1 kHz und 1 kHz erneut an. Auch im Permittivitätsverlauf zeigen sich für 0,1 kHz oberhalb von  $250$  °C ansteigende Werte.

Dielektrische Anomalien können in Dünnschicht-Kondensatorstrukturen nicht nur im Bereich von Phasenübergängen auftreten, sondern auch durch eine Grenzschicht zwischen Ferroelektrikum und Elektrode beeinflusst werden, die andere dielektrische Eigenschaften aufweist als das Schichtinnere <sup>[188-191]</sup>. Im  $\epsilon_r(T)$ -Zusammenhang können Unterschiede zwischen idealen ferroelektrischen Schichten und realen Kondensatorstrukturen insbesondere dann auftreten, wenn Letztere eine ferroelektrische Dünnschicht mit relativ niedrigem elektrischen Widerstand und Elektroden mit relativ hohem elektrischen Widerstand aufweisen <sup>[192,193]</sup>. Demzufolge können Heterostrukturen, die Oxidelektroden mit niedriger Leitfähigkeit oder geringer Dicke aufweisen, mit steigender Messfrequenz einen Anstieg des Verlustfaktors und eine Abnahme der Permittivität zeigen <sup>[192]</sup>. Derartige Einflüsse könnten auch für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Dünnschicht-Kondensatorstrukturen eine Rolle spielen. Zum einen ist der elektrische Widerstand der unteren SRO-Elektrode vergleichsweise hoch<sup>13</sup> und zum anderen treten bei steigenden Temperaturen höhere Leckströme in den Kondensatorstrukturen auf, wie im folgenden Abschnitt noch gezeigt wird. Des Weiteren können dielektrische Relaxationsprozesse eine Rolle spielen, die in Zusammenhang mit Defekten stehen. Ang et al. untersuchten die temperaturabhängigen dielektrischen Eigenschaften von Bi-gedoptem STO zwischen 10 K und 800 K und fanden in diesem Temperaturbereich drei separate dielektrische Anomalien, die sie auf den Einfluss von Sauerstoffleerstellen zurückführten <sup>[194]</sup>. Dieser Zusammenhang wurde von anderen Autoren auch für BT-basierte Proben diskutiert <sup>[195,196]</sup>. Da die strukturellen Eigenschaften der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Schichten auf das Vorhandensein von Sauerstoffleerstellen hinweisen (siehe Abschnitt 4.1.1), kann nicht ausgeschlossen werden, dass diese einen Einfluss auf die temperaturabhängigen dielektrischen Eigenschaften haben. Alles in allem könnten daher die in Abb. 4-12 (b) dargestellte Frequenzabhängigkeit des Verlustfaktors und der für niedrige Messfrequenzen auftretende Permittivitätsanstieg oberhalb von 250 °C aus extrinsischen Eigenschaften der Dünnschicht-Kondensatorstruktur resultieren. In Abb. 4-12 sind neben den Proben mit  $d_{\text{FE}} = 250$  nm auch die Permittivitätsverläufe einer 800 nm dicken B20ZT-Schicht in (a) und einer 1200 nm dicken BT-Schicht in (b) dargestellt. Für beide Proben zeigt sich im Vergleich zur jeweiligen dünneren Schicht eine höhere maximale Permittivität. Zudem sind die Permittivitätsmaxima um wenige Kelvin zu höheren Temperaturen verschoben. Die Verringerung von  $\epsilon_r$  und  $T_m$  mit abnehmender Schichtdicke bzw. Korngröße unterhalb von etwa einem Mikrometer ist ein häufig

---

<sup>13</sup> Siehe Abschnitt 3.2 bzw. Anhang A-3, der spezifische elektrische Widerstand der SRO-Elektroden bei Raumtemperatur beträgt  $625 \mu\Omega \text{ cm}$ . Für vergleichbare 100 nm dicke SRO-Schichten wurden bei Raumtemperatur Werte zwischen  $200 \mu\Omega \text{ cm}$  und  $300 \mu\Omega \text{ cm}$  gemessen <sup>[127,128]</sup>.



**Abb. 4-12:** Temperaturabhängigkeit der relativen Permittivität  $\epsilon_r$  und des Verlustfaktors  $D$  für unterschiedliche Messfrequenzen  $f_{\text{osz}}$  von (a) zwei SRO/B20ZT/SRO-Proben mit 250 nm bzw. 800 nm dicker B20ZT-Schicht; (b) einer SRO/BT/SRO-Probe mit  $d = 250$  nm und einer SRO/BT/Pt-Probe mit  $d = 1200$  nm.

beschriebener Effekt für ferroelektrische Materialien <sup>[197-202]</sup>. Demnach kann dieses Verhalten einerseits auf einen intrinsischen Korngrößeneffekt zurückgeführt werden, der sich im Rahmen der LANDAU-GINSBURG-DEVONSHIRE-Theorie qualitativ beschreiben lässt. Andererseits können wiederum extrinsische Effekte wie Grenzschichten mit niedriger Permittivität, Raumladungszonen zwischen ferroelektrischer Schicht und Elektrode sowie substrat-induzierte mechanische Spannungen eine Rolle spielen.

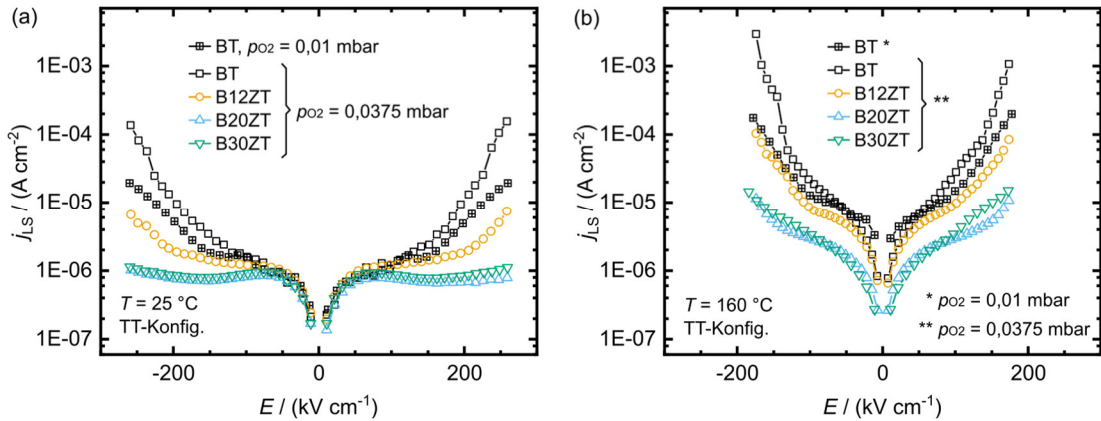
Zusammenfassend muss festgehalten werden, dass lokale Maxima im  $\epsilon_r(T)$ -Verlauf von realen Dünnschicht-Kondensatorstrukturen nicht immer mit einer Phasenumwandlung korrelieren. Aus diesem Grund sind die vorliegenden Ergebnisse mit einer gewissen Vorsicht zu betrachten. Komplementäre Beugungsexperimente zur Strukturaufklärung könnten die aus den Permittivitätsmessungen abgeleiteten Resultate ergänzen oder bestätigen. Entsprechende temperaturabhängige Messungen mit der notwendigen Genauigkeit konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit aber nicht realisiert werden. Da die in Abb. 4-11 (a) miteinander verglichenen BZT-Proben aber gleiche Schichtdicken, einheitliche Elektroden und ähnliche strukturelle Eigenschaften aufweisen, wird hier davon ausgegangen, dass die dargestellte systematische Verringerung von  $T_m$  mit steigendem Zr-Gehalt nicht aus extrinsischen Einflüssen, sondern aus der veränderten Schichtzusammensetzung resultiert. Somit konnte die für das BZT-Materialsystem bekannte charakteristische Korrelation zwischen Zr-Gehalt und Umwandlungstemperatur für epitaktische Dünnschichten bestätigt werden. Durch die im Vergleich zum BZT-Massivmaterial zusätzliche Verringerung von  $T_m$  in den Zr-haltigen Dünnschichtproben ergab sich für B20ZT nicht die angestrebte Verschiebung der Umwandlung zu Raumtemperatur. Die Änderung der Umwandlungscharakteristik von Massivproben des BZT-Materialsystems, die abhängig vom Zr-Gehalt eine abrupte (BT), zusammengepresste (englisch: pinched; B12ZT), diffuse (B20ZT) oder relaxor-artige Phasenumwandlung (B30ZT) zeigen,

ist für die hier untersuchten BZT-Dünnschichten nicht zu beobachten. Stattdessen weisen alle untersuchten BZT-Schichten einen diffusen Phasenübergang auf.

### 4.2.3 Restleitfähigkeit

In Abb. 4-13 (a) wird der Zusammenhang zwischen der Leckstromdichte ( $j_{LS}$ ) und der Feldstärke für unterschiedliche BZT-Schichten dargestellt. Es zeigt sich für alle Proben ein annähernd symmetrisches Verhalten, da in der TT-Konfiguration gemessen wurde (siehe Abschnitt 3.4). Im positiven und negativen Ast des  $j_{LS}(E)$ -Verlaufs können jeweils drei Bereiche unterschieden werden. Für die in 0,01 mbar Sauerstoff abgeschiedene Probe steigt  $j_{LS}$  unterhalb von  $|E| \approx 50 \text{ kV cm}^{-1}$  steil an. Darauf folgt ein plateauartiges Segment mit relativ geringem  $j_{LS}$ -Anstieg und oberhalb von  $|E| \approx 150 \text{ kV cm}^{-1}$  nimmt  $j_{LS}$  wieder stärker zu. Dieser  $j_{LS}$ -Verlauf deutet auf ein grenzflächenlimitiertes Leckstromverhalten hin, bei dem für betragsmäßig hohe Feldstärken die SCHOTTKY-Emission dominiert. Dieser Zusammenhang wurde bereits in Abschnitt 3.4 diskutiert. Für die in 0,0375 mbar Sauerstoff deponierten Proben zeigt sich qualitativ dasselbe Verhalten. Die BT-Schicht dieser Probenserie weist bereits oberhalb von  $|E| \approx 125 \text{ kV cm}^{-1}$  einen starken Anstieg von  $j_{LS}$  auf, der für die B12ZT-Probe hingegen erst oberhalb von  $|E| \approx 200 \text{ kV cm}^{-1}$  einsetzt. Für die B20ZT- und B30ZT-Schicht erstreckt sich das plateauartige Niveau über den gesamten dargestellten Feldstärkebereich. Die  $j_{LS}(E)$ -Verläufe bei  $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$ , die in Abb. 4-14 (b) dargestellt sind, weisen für die fünf Proben ein ähnliches Verhalten auf. Dabei steigt  $j_{LS}$  aber auch im mittleren vorher eher plateauartigen Segment moderat an und der stärkere  $j_{LS}$ -Anstieg setzt bereits bei niedrigeren E-Werten ein. Wie auch bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  weisen die B20ZT- und die B30ZT-Probe die niedrigsten  $j_{LS}$ -Werte auf. Die in 0,0375 mbar Sauerstoff deponierte BT-Schicht weist bei hohen Feldstärken den niedrigsten elektrischen Widerstand auf. Im Gegensatz zu den anderen hier betrachteten Dünnschichten weist diese Probe eine Fremdphase und eine unregelmäßigere Oberflächenmorphologie auf. Dies führt zu veränderten Grenzflächeneigenschaften oder defekt-induzierten lokalen Feldstärkeerhöhungen, aus denen höhere Leckströme resultieren. Um detaillierter zu untersuchen, welche Mechanismen in welchem Umfang zum Leckstromverhalten in den unterschiedlichen Feldstärkebereichen beitragen, wären zusätzliche temperatur- und schichtdickenabhängige Messungen erforderlich.

Im Zuge der Leckstrommessungen, bei denen die Proben vergleichsweise lange mit der maximalen Feldstärke beaufschlagt werden, traten bei betragsmäßig hohen Feldstärken teilweise deutliche Messwert-Streuungen zwischen den unterschiedlichen Top-Elektroden-Paaren wie auch irreversible Schädigungen der Dünnschichtkondensatoren auf. Letzteres wurde insbesondere dann beobachtet, wenn (einmalig) hohe Leckströme durch die BZT-Dünnschichten geflossen sind. In diesen Fällen



**Abb. 4-13:** Statische Leckstromdichte  $j_{LS}$  in Abhängigkeit von der angelegten Feldstärke  $E$  bei (a) 25 °C und (b) 160 °C für unterschiedliche 250 nm dicke BZT-Schichten.

zeigte sich anschließend bereits bei viel geringeren Feldstärken ein hoher ohmscher Anteil in den Hysteresemessungen. Diese Beobachtung entspricht dem Modell von Forlani und Minnaja<sup>[102]</sup> zur Beschreibung des elektrischen Durchschlags in dielektrische Dünnschichten, das auf einer Elektronen-Lawinenbildung durch Stoßionisation beruht, die aus einer Injektion von Elektronen an der negativen Elektrode resultiert. Demnach kann ein rein elektrischer Durchschlag stattfinden, wenn die Stromdichte im Inneren der betrachteten Schicht einen bestimmten Wert übersteigt.

Ein Versagen der hier untersuchten Dünnschichten mit Zr-Substitution trat auf Grund des geringeren Leckstromniveaus seltener oder erst bei höheren Feldstärken auf als in den reinen BT-Proben. Um die elektrische Durchschlagsfestigkeit der unterschiedlichen Schichtzusammensetzungen zu quantifizieren wäre es auf Grund der beobachteten Messwert-Streuung allerdings erforderlich, eine größere Anzahl von Elektroden pro Probe zu messen. Dies wurde in der vorliegenden Arbeit nicht realisiert, da in entsprechenden Messungen verwendete Elektroden nicht mehr für Polarisationsmessungen und für die Untersuchung der elektrokalendarischen Eigenschaften zur Verfügung stehen.

#### 4.2.4 Polarisationshysterese

Die Polarisationshysterese ist eine charakteristische Eigenschaft von ferroelektrischen Materialien. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gilt ihr ein besonderes Interesse, da im Weiteren die elektrokalendarische Temperaturänderung der untersuchten BZT-Schichten anhand der  $P(E, T)$ -Abhängigkeit berechnet wird. Im folgenden Abschnitt wird die Polarisationshysterese bei Raumtemperatur für verschiedene BZT-Dünnschichten diskutiert. Die Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur wird in Abschnitt 4.3 im Zusammenhang mit der indirekten Charakterisierung des EKE dargestellt.

In Abb. 4-14 (a) sind die Hystereseschleifen von in 0,0375 mbar Sauerstoff abgeschiedenen Proben mit unterschiedlichen Zr-Gehalten dargestellt. Alle Proben

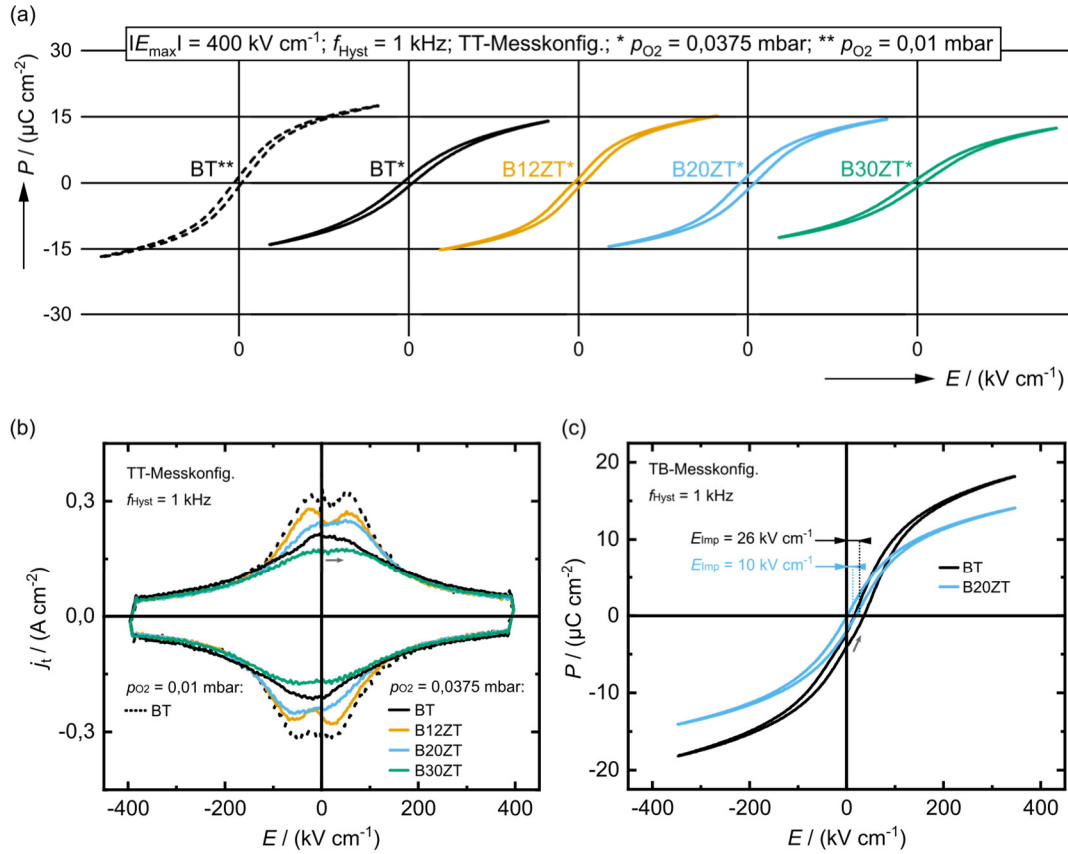
weisen relativ schmale s-förmige Kurvenverläufe auf. Die Werte für die remanente Polarisation und die Koerzitivfeldstärke liegen unterhalb von  $2 \mu\text{C cm}^{-2}$  und  $20 \text{ kV cm}^{-1}$ . Derartige  $P(E)$ -Hystereseschleifen sind meist charakteristisch für Relaxor-Ferroelektrika <sup>[203]</sup>.

Abgesehen von der reinen BT-Probe verringert sich die maximal erreichbare Polarisation innerhalb der in 0,0375 mbar Sauerstoff hergestellten Probenserie mit zunehmendem Zr-Gehalt. Diese Beobachtung passt zur Verringerung von  $T_m$  mit steigendem Zr-Gehalt, die in Abb. 4-11 dargestellt wurde.  $T_m$  liegt für alle Zr-haltigen Proben unterhalb von Raumtemperatur, das heißt je höher der Zr-Gehalt ist, desto größer wird die Temperaturdifferenz zu  $T_m$  und desto mehr nähert sich die  $P(E)$ -Abhängigkeit dem paraelektrischen Verhalten an. Auch für andere BZT-Schichten und Massivproben wurde beobachtet, dass das Hystereseverhalten und die Polarisierbarkeit mit steigendem Zr-Gehalt abnehmen <sup>[115,204–207]</sup>. Ma et al. <sup>[207]</sup> führen dies darauf zurück, dass die Umschaltung der Polarisationsrichtung umso weniger Aufwand erfordert, je mehr Elementarzellen mit Zr-besetzten Gitterpositionen vorhanden sind, da diese nur schwach polar oder unpolar sind.

Zudem wird von Zhai et al. <sup>[205]</sup> sowie Kumar et al. <sup>[206]</sup> ein Korngrößeneinfluss diskutiert. Demnach nimmt die Korngröße von BZT-Schichten mit steigendem Zr-Anteil ab, was die Domänenwandbeweglichkeit verringert und die Bildung größerer ferroelektrischer Domänen hemmt. Für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben ist eine Änderung der Korngröße in Abhängigkeit vom Zr-Gehalt allerdings nicht zu beobachten. In den AFM-Untersuchungen zeigen sich unabhängig vom Zr-Anteil für alle Proben eine gleichermaßen glatte und feinkörnige Oberflächenmorphologie. Ein weiterer Grund für das mit steigendem Zr-Gehalt reduzierte Hystereseverhalten kann eine zunehmende nanoskalige Inhomogenität des Ti/Zr-Verhältnisses sein <sup>[205,206]</sup>. Wenn demzufolge lokal in der Nähe von Korngrenzen eine erhöhte Zr-Konzentration vorliegt, können diese Regionen ein Relaxor- oder rein paraelektrisches Verhalten aufweisen und somit eine weitreichende ferroelektrische Ordnung von Ti-reicheren Bereichen unterbrechen. Darüber hinaus wurde von Jie et al. <sup>[208]</sup> und Doan et al. <sup>[209]</sup> für mit PLD hergestellte B20ZT- und B25ZT-Schichten gezeigt, dass die Polarisierbarkeit und die Neigung der Polarisationshysterese gegenüber der Ordinate mit der Kristallinität und der Textur der Proben zusammenhängt. Für die hier diskutierten Zr-haltigen Schichten sollte dies zwar keine Rolle spielen, da sich für diese ein phasenreines Schichtwachstum mit in out-of-plane Richtung orientierten und gedehnten c-Achse gezeigt hat. Der Zusammenhang könnte aber die vergleichsweise niedrigen Polarisationswerte der in 0,0375 mbar Sauerstoff abgeschiedenen BT-Schicht erklären. Für diese Probe wurde die Bildung einer Fremdphase nachgewiesen und es zeigen sich annähernd gleich große in-plane und out-of-plane Gitterparameter, was aus dem Vorhandensein von *a*- und *c*-achsenorientierten Kristalliten resultieren könnte.

Für eine bessere Vergleichbarkeit ist daher in Abb. 4-14 (a) mit einer gestrichelten Linie die  $P(E)$ -Schleife einer BT-Schicht dargestellt, die in 0,01 mbar Sauerstoff deponiert wurde und eine phasenreine Struktur mit gedehnten out-of-plane Gitterparameter aufweist. Die Sättigungspolarisation dieser BT-Schicht ist größer als die der Zr-haltigen Proben, was dem erwarteten Verhalten entspricht, da in diesem Fall alle B-Gitterplätze durch Ti-Ionen besetzt und somit alle Einheitszellen polar sind. Die remanente Polarisation und die von der Hystereseschleife eingeschlossene Fläche sind aber auch für diese Probe im Vergleich zu anderen BT-Dünnschichten <sup>[15,210,211]</sup> relativ gering.

Aus den  $P(E)$ -Schleifen kann die transiente Stromdichte  $j_t$  als Funktion des äußeren Felds berechnet werden. Die  $j_t(E)$ -Kurven der in Abb. 4-14 (a) dargestellten Hystereseschleifen sind in (b) dargestellt. Darin zeigen sich für die schwarz-gestrichelte (BT,  $p_{O_2} = 0,01$  mbar) und die gelbe Kurve (B12ZT;  $p_{O_2} = 0,0375$  mbar) jeweils zwei lokale Maxima für Hin- und Rückkurve. Für die übrigen  $j_t(E)$ -Schleifen überlagern sich die beiden lokalen Maxima jeweils im positiven und negativen  $j_t$ -Bereich. Doppel-Maxima im  $j_t(E)$ -Verlauf in Kombination mit zusammengedrückten (englisch: constricted oder pinched)  $P(E)$ -Hystereseschleifen treten auch in Ferroelektrika auf, die einen Alterungseffekt (englisch: ageing) aufweisen <sup>[40,41]</sup>. Der Alterungseffekt ist definiert als eine zeitliche Änderung der Materialeigenschaften (zum Beispiel relative Permittivität, piezoelektrischer Koeffizient, elastische Eigenschaften), die durch Änderung der Temperatur oder das Anlegen externer Felder beeinflusst wird <sup>[32]</sup>. Die meisten Modelle führen den Alterungs-Effekt auf eine allmähliche Änderung der Domänenkonfiguration zurück, die aus einer Stabilisation der Domänenstruktur resultiert <sup>[212]</sup>. Dies kann gemäß Carl und Härtl <sup>[40]</sup> aus der Umverteilung sowie defekt-induzierten Verklammerung (englisch: pinning, clamping) von Domänenwänden, der Diffusion von Sauerstoffleerstellen in die Domänenwand-Region oder dem Vorhandensein von Raumladungszonen an Korngrenzen und Grenzflächen resultieren. Alle Mechanismen haben gemeinsam, dass in Proben, die eine stabilisierte Domänenkonfiguration aufweisen, interne Vorspannungsfelder (englisch: bias fields) auftreten <sup>[32]</sup>. Innere Vorspannungsfelder-Felder zeigen sich in  $P(E)$ -Messungen durch eine Verschiebung der Hystereseschleife auf der Feldachse oder durch eine zusammengedrückte bzw. schmale Form der Hysterese. Die Verschiebung der Hystereseschleife in positive oder negative Feldrichtung wird auch als Imprint-Effekt bezeichnet. In Abb. 4-14 (a) ist keine Verschiebung der Hystereseschleife zu erkennen, da in der TT-Messkonfiguration gemessen wurde, um einen möglichen Leckstromeinfluss im negativen Feldstärkebereich auszuschließen. Durch die Reihenschaltung der Dünnschicht-Kondensatoren über die untere SRO-Elektroden-schicht wird der Imprint-Einfluss in der Messung quasi kompensiert, sodass die Hystereseschleifen annähernd punktsymmetrisch zum Koordinatenursprung des



**Abb. 4-14:** Zusammenhang zwischen (a) Polarisation  $P$  bzw. (b) transienter Stromdichte  $j_t$  und dem angelegten elektrischen Feld  $E$  für 250 nm dicke BZT-Schichten mit unterschiedlichem Zr-Gehalt  $x$ . (c) Imprint-Feldstärke  $E_{\text{imp}}$  für eine BT- und eine B20ZT-Probe. Durchgezogene (gestrichelte) Linien kennzeichnen Messungen an Schichten, die in 0,0375 mbar (0,01 mbar) Sauerstoff abgeschieden wurden.

$P(E)$ -Diagramms verlaufen <sup>[136]</sup>. Für die in Abb. 4-14 (c) dargestellten Messungen in TB-Messkonfiguration an einer BT- und einer B20ZT-Probe ist die horizontale Verschiebung der Hystereseschleifen deutlich zu erkennen und wird durch die Imprint-Feldstärke ( $E_{\text{imp}}$ ) charakterisiert. In den Untersuchungen zeigte sich, dass  $E_{\text{imp}}$  für reine BT-Proben am größten ist und mit steigendem Zr-Gehalt kleiner wird. Die den Alterungs-Effekt verursachenden Mechanismen könnten auch in den hier untersuchten Proben eine Rolle spielen. Für die hier untersuchten BT-Schichten zeigte sich zwar keine zeitliche Änderung der Eigenschaften, doch neben den schmalen Hystereseschleifen und den Imprint-Feldern deuten auch die strukturellen Untersuchungen und die Permittivitätsmessungen darauf hin, dass Grenzflächeneffekte, innere mechanische Spannungen oder eine erhöhte Sauerstoffleerstellendichte die Probeneigenschaften beeinflussen. Zudem zeigt sich in den TEM- und AFM-Untersuchungen (siehe Abb. 4-8 und Abb. 4-5) eine kolumnare Kornstruktur mit einer Breite von etwa 50 nm, aus der ein Pinning der Domänenwände resultieren kann. Es wäre daher plausibel, dass in den untersuchten BT-Dünnschichten die



Beweglichkeit der Domänenwände dauerhaft einschränkt und die schmale Form der Hysterese darauf zurückzuführen ist.

### 4.3 Indirekte Charakterisierung des elektrokalendarischen Effekts

In diesem Abschnitt werden die mit der indirekten Methode<sup>14</sup> bestimmten elektrokalendarischen Eigenschaften von BZT-Dünnschichten diskutiert. Dabei wird der  $P(E, T)$ -Zusammenhang durch Hysterese-messungen bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt und der EKE gemäß Gleichung (4) berechnet. In realen Kondensatorstrukturen kann die  $P(E)$ -Hysterese aber auch durch parasitäre Beiträge und Randschichteffekte beeinflusst werden. Wie sich die damit verbundenen Deformationen der  $P(E)$ -Hystereseschleifen auf die indirekte Bestimmung des EKE auswirken können, wird im ersten Teil dieses Abschnitts dargestellt. Anschließend wird die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme und die Vernachlässigung der Feldabhängigkeit diskutiert, da diese Vereinfachungen eine wesentliche Fehlerquelle bei der indirekten Bestimmung des EKE darstellen können. Im Weiteren wird auf einen möglichen Einfluss der Datenauswertung eingegangen. Abschließend werden die elektrokalendarischen Temperaturänderungen verschiedener BZT-Proben diskutiert und mit Literaturwerten verglichen.

#### 4.3.1 Deformation von Hystereseschleifen

Eine Deformation der  $P(E)$ -Hystereseschleifen, die aus Leckströmen und Randschichteffekten resultiert, kann im Zuge der indirekten Charakterisierung zu einer fehlerhaften Bestimmung des EKE führen. Im folgenden Abschnitt werden daher einige Phänomene, die die Form von  $P(E)$ -Schleifen beeinflussen können, in Hinblick auf die indirekte Bestimmung des EKEs diskutiert.

Zur Bestimmung der elektrokalendarischen Eigenschaften gemäß der indirekten Methode werden  $P(E)$ -Hystereseschleifen bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen und die  $P(T)$ -Abhängigkeit für ausgewählte Feldstärken aus dem oberen positiven Ast der Hysterese abgeleitet. In Abb. 4-15 (a) sind zwei  $P(E)$ -Schleifen einer BT-Kondensatorstruktur dargestellt die bei  $T_1 = 25 \text{ °C}$  und  $T_2 = 125 \text{ °C}$  gemessen wurden. Für eine bessere Übersichtlichkeit werden hier nur zwei unterschiedliche Temperaturen betrachtet. Bei der höheren Temperatur  $T_2$  zeigen sich niedrigere  $|P_{\max}|$ -Werte als bei  $T_1$ . Beide Hysteresekurven sind in positiver Feldstärke-richtung verschoben. Dies resultiert aus dem Imprint-Effekt, der bei  $T_1$  stärker aus-

---

<sup>14</sup> Die vollständige Vorgehensweise zur indirekten Bestimmung der elektrokalendarischen Temperaturänderung wird in Abschnitt 3.4 an einem Beispiel beschrieben.

geprägt ist als bei  $T_2$ . Es gilt  $E_{\text{Imp}1} > E_{\text{Imp}2}$  und daraus ergibt sich eine Überschneidung der beiden oberen positiven Äste der  $P(E)$ -Schleifen, die in dem eingerahmten Kurvenausschnitt in Abb. 4-15 (a) verdeutlicht wird. Für den  $P_E(T)$ -Zusammenhang würde daraus folgen, dass für hohe Feldstärken  $(\partial P/\partial T)_E < 0$  gilt, was dem konventionellen EKE entspricht. Im Gegensatz dazu würde sich für niedrige Feldstärken wegen  $(\partial P/\partial T)_E > 0$  ein inverser EKE ergeben.

Es wurde von anderen Autoren mit direkten Messungen an Massivproben und mit Simulationen gezeigt, dass defekt-induzierte Imprint-Felder je nach Ausrichtung der Defektdipole, Vorpolarisation der Probe und Stärke des äußeren Feldes zu einem inversen EKE führen und damit eine Abschwächung oder Verstärkung des konventionellen EKE verursachen können [25,213]. In diesen Untersuchungen trat aber keine temperaturabhängige Änderung des Imprint-Feldes auf und ein inverser EKE ergab sich nur für Feldstärken unterhalb von  $E_{\text{Imp}}$ . Zudem resultiert der Imprint-Effekt in ferroelektrischen Dünnschichten oft nicht aus dem Einfluss von Defektdipolen, sondern vor allem aus Grenzflächeneffekten [43]. Die den Imprint-Effekt in ferroelektrischen Dünnschichten verursachenden inneren Vorspannungsfelder resultieren demnach aus der Separation und anschließenden Haftung von elektrischen Ladungen in einer dünnen dielektrischen Randzone zwischen ferroelektrischer Schicht und Elektrode. Die inneren Felder, die dabei eine Rolle spielen, sind proportional zur Polarisation der ferroelektrischen Schicht. Dieser Zusammenhang könnte qualitativ erklären, warum das Imprint-Feld von der Temperatur (Abb. 4-15 (a)) und auch vom Zr-Gehalt der BZT-Schichten (siehe Abb. 4-14 (a)) abhängt. Bei hohen Temperaturen oder größerem Zr-Gehalt ist die Polarisation der ferroelektrischen Schicht niedriger und somit sind auch die den Imprint-Effekt verursachenden inneren Felder geringer, sodass letztlich auch  $E_{\text{Imp}}$  weniger stark ausgeprägt ist. Ein solcher grenzflächenbedingter Imprint-Effekt wirkt sich auf den  $P(E, T)$ -Zusammenhang aus und stellt somit eine weitere Fehlerquelle für die indirekte Methode dar, da in deren Herleitung von idealen eindomänigen Kristallen ausgegangen wird und somit derartige extrinsische Effekte nicht berücksichtigt werden.

In Abb. 4-15 (b) ist neben dem Imprint-Effekt eine weitere Besonderheit der  $P(E)$ -Schleifen dargestellt, die sich für viele der untersuchten Dünnschichten in der der TB-Messkonfiguration gezeigt hat. Im negativen Feldbereich ist eine Aufweitung der  $P(E)$ -Schleife zu erkennen, die aus Leckströmen resultiert. Dieses asymmetrische Verhalten kann durch eine grenzflächenlimitierte Restleitfähigkeit erklärt werden und wurde in Abschnitt 3.4 und 4.2.3 diskutiert. Da im positiven Feldbereich kein signifikanter Leckstrom einfluss vorhanden ist, könnten derartige Hystereseschleife nichtsdestotrotz für die weitere Auswertung verwendet werden, wenn die Asymmetrie bei der Auswertung berücksichtigt wird. Die  $P(E)$ -Hystereseschleifen werden in der zur Messung verwendeten Software aber standardmäßig zentriert, wobei ein Offset zu den gemessenen Polarisationswerten addiert wird, sodass  $+P_{\text{max}} = |-P_{\text{max}}|$  gilt. In Verbindung mit der leckstrom-bedingten Asymmetrie

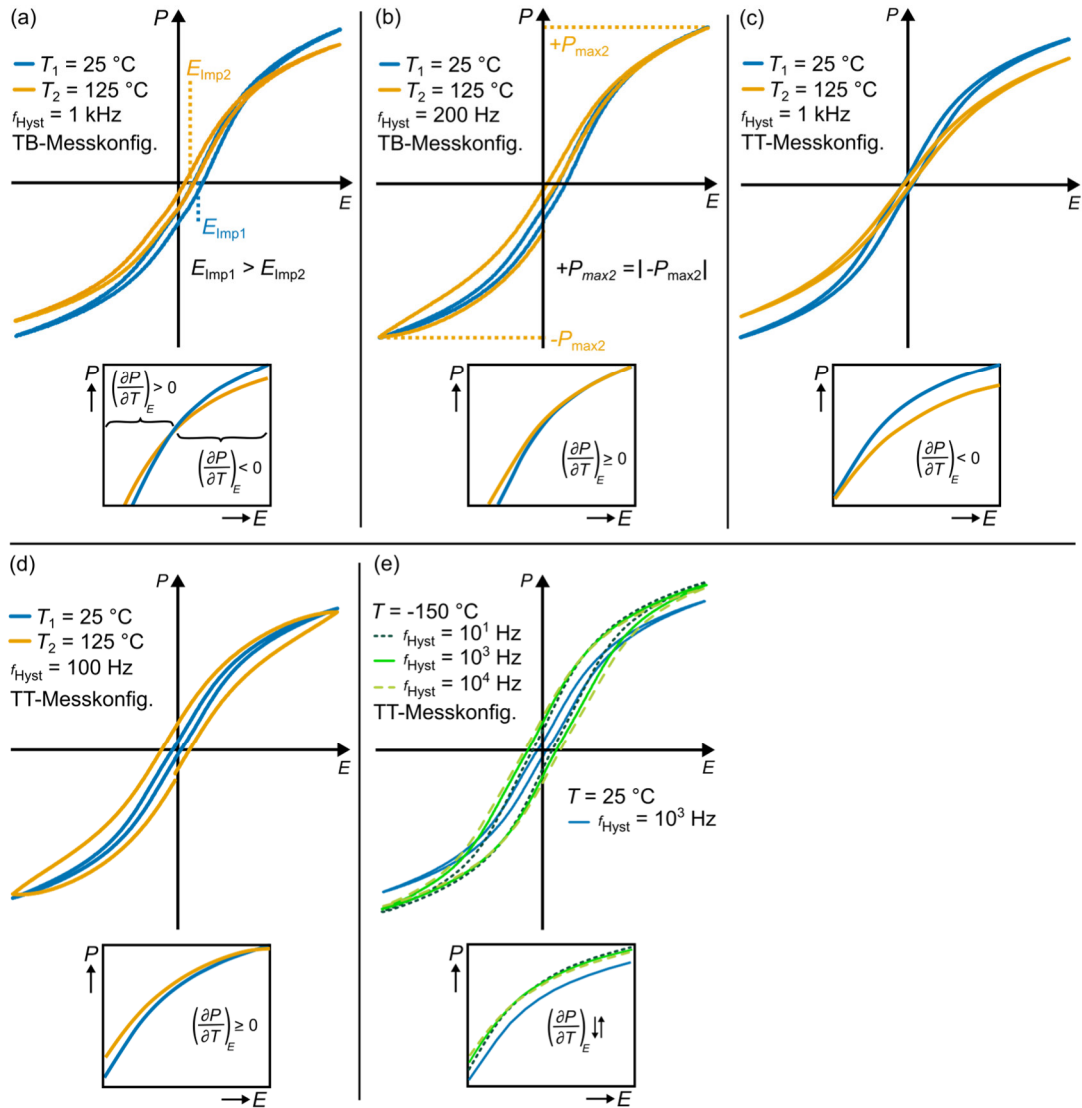
führt dies dazu, dass insbesondere die Polarisationswerte im positiven Feldstärkebereich zu höheren Werten verschoben werden. Dadurch sind die Polarisationswerte im oberen positiven Ast für  $T_1$  und  $T_2$  bei hohen Feldstärken annähernd gleich groß, übertragen auf den  $P(T)_E$ -Zusammenhang folgt  $(\partial P/\partial T)_E \approx 0$ . Folglich wäre der berechnete EKE in diesem Feldstärkebereich annähernd null. Für niedrige Feldstärken ergeben sich größere Polarisationswerte für die höhere Temperatur, sodass  $(\partial P/\partial T)_E > 0$  gilt, was fälschlicherweise einen inversen EKE implizieren würde. Es kann daher zweckmäßig sein, statt der TB- die TT-Messkonfiguration zu verwenden, um diesen Effekt zu vermeiden. Damit wird nicht nur der Leckstrom für positive und negative Feldstärken gleichermaßen limitiert, sondern auch die Imprint-Felder heben sich gegenseitig auf. Die resultierenden  $P(E)$ -Schleifen sind daher punktsymmetrisch zum Koordinatenursprung, wie in Abb. 4-15 (c) dargestellt ist. Ohne die vertikale oder horizontale Verschiebung der Hystereseschleifen ergibt sich aus der Auswertung des oberen positiven Astes beider Messkurven im gesamten Feldbereich  $(\partial P/\partial T)_E < 0$ , das heißt der konventionelle EKE.

Durch die Verwendung der TT-Messkonfiguration wird der Leckstrom für positive und negative Feldstärken im gleichen Maße limitiert. Der Leckstromeinfluss kann mit steigender Temperatur aber dennoch signifikant werden und insbesondere bei niedrigen Messfrequenzen zu aufgeblähten Hystereseschleifen führen. Dies wird in Abb. 4-15 (d) gezeigt, in der Hystereseschleifen dargestellt sind, die mit  $f_{\text{Hyst}} = 100$  Hz gemessen wurden. Während die  $P(E)$ -Messung bei 25 °C eine relativ schlanke Hysterese aufweist, ist die von der Schleife eingeschlossene Fläche bei 125 °C deutlich größer und es ergeben sich dadurch größere Polarisationswerte im oberen positiven Ast der Hysterese. Im Gegensatz dazu ist die in Abb. 4-15 (c) dargestellte Hystereseschleife, die bei 125 °C mit  $f_{\text{Hyst}} = 1$  kHz gemessen wurde, wesentlich schmaler. Dies resultiert maßgeblich aus dem geringeren Leckstrombeitrag und in der Folge ergibt sich  $(\partial P/\partial T)_E < 0$ . Wenn ein Leckstromeinfluss vorhanden ist, der weniger deutlich ausgeprägt ist als in Abb. 4-15 (d), kann sich statt eines Vorzeichenwechsels auch eine betragsmäßige Verringerung von  $(\partial P/\partial T)_E$  ergeben, woraus kleinere  $|\Delta T|$ -Werte resultieren. Um einen möglichen Leckstromeinfluss zu verringern, könnte mit relativ hohen Frequenzen gemessen werden. Dies kann aber ebenfalls zu einer fehlerhaften Bestimmung der elektrokalendarischen Eigenschaften führen, da die indirekte Methode auf einem quasi-statischen Modell beruht. Durch die Verwendung dynamischer  $P(E)$ -Messungen kann sich die Relaxationszeit der Polarisation auf  $(\partial P/\partial T)_E$  auswirken, sodass im Vergleich zu direkten Messungen bis zu 20 % höhere  $|\Delta T|$ -Werte durch die indirekte Methode berechnet werden<sup>[93]</sup>. Der sich aus der dynamischen Messung ergebende Polarisationsbeitrag steigt mit zunehmender Frequenz weiter an<sup>[19]</sup>. Zudem kann die Verwendung von hohen Messfrequenzen in Konflikt mit der Forderung nach isothermen Bedingungen stehen<sup>[89]</sup>. Für die hier untersuchten BZT-Dünnschichten war bei 150 °C und einer Messfrequenz von 100 Hz je nach verwendeter maximaler Feldstärke bereits ein sichtbarer

Leckstromeinfluss vorhanden, der sich auch mit der verwendeten  $R_p$ -Korrektur (siehe 3.4) nicht vollständig ausblenden ließ. Daher wurde für die meisten Untersuchungen eine Frequenz im Bereich von 1 kHz verwendet.

Für  $T \leq -100$  °C konnte in den  $P(E)$ -Messungen für die hier untersuchten BZT-eine Frequenzabhängigkeit beobachtet werden. Abb. 4-15 (e) zeigt Hystereseschleifen die mit unterschiedlichen Frequenzen bei  $-150$ °C gemessen wurden im Vergleich zu einer  $P(E)$ -Messung bei  $25$  °C. Mit steigender Messfrequenz ( $f_{\text{Hyst}}$ ) nehmen die Koerzitivfeldstärke sowie die remanente Polarisation zu und die Polarisation bei maximaler Feldstärke verringert sich leicht. Die  $P(E)$ -Schleifen bei  $25$  °C zeigen hingegen fast keinen Unterschied für die einzelnen Frequenzen und in Abb. 4-15 (e) ist daher für  $25$  °C nur die bei  $f_{\text{Hyst}} = 1$  kHz gemessene  $P(E)$ -Schleife dargestellt. Durch die Frequenzabhängigkeit bei tiefen Temperaturen ergeben sich in Relation zu der bei  $25$  °C gemessenen Hystereseschleife Unterschiede der  $P(E)$ -Abhängigkeit im oberen positiven Ast und folglich auch Abweichungen für  $(\partial P / \partial T)_E$ . Bei niedrigen (hohen) Feldstärken kann sich daraus ein betragsmäßig größerer (kleinerer) Gradient ergeben. Die mit der Umkehr der Polarisationsrichtung verbundene Hysterese resultiert aus Domänenwandbewegungen, dem Wachstum existierender antiparalleler Domänen, sowie der Nukleation und dem Wachstum neuer antiparalleler Domänen <sup>[214,215]</sup>. Da die Nukleation und Bewegung von Domänenwänden thermisch aktivierte Prozesse sind <sup>[215-218]</sup>, erscheint es plausibel, dass sich die Temperatur auf die Frequenzabhängigkeit der Hysterese auswirkt. Der Mechanismus der Polarisationsumschaltung ist alles in allem aber sehr komplex und es gibt keine universelle Beschreibung, die für alle Ferroelektrika gültig ist <sup>[32]</sup>. Daher kann dieser Sachverhalt hier nicht im Detail diskutiert werden.

Zusammenfassend kann hinsichtlich der Bestimmung des EKE mit der indirekten Methode festgehalten werden, dass die für die Auswertung verwendeten  $P(E)$ -Schleifen idealerweise symmetrisch zum Koordinatenursprung sein sollten. Dies kann durch die Verwendung der TT-Messkonfiguration erreicht werden. Weiterhin sollten die Proben im gesamten untersuchten Temperaturbereich gleichbleibend geringe Verluste aufweisen. Im Sinne der Auswertung ist es daher gegebenenfalls notwendig, nur moderate Feldstärken anzulegen, um Leckstromeinflüsse gering zu halten. Diese lassen sich prinzipiell auch durch die Verwendung höherer Messfrequenzen reduzieren. Hinsichtlich der Anwendbarkeit der indirekten Methode sollten die Hystereseschleifen hingegen mit möglichst niedriger Frequenz gemessen werden. Um beiden Aspekten Rechnung zu tragen, wurde für die Mehrzahl der Untersuchungen eine Messfrequenz von 2 kHz verwendet, was für die hier untersuchten Dünnschichten als akzeptabler Kompromiss betrachtet wird. Weiterhin kann es zielführend sein, den zu untersuchenden Temperaturbereich einzugrenzen, da die Restleitfähigkeit der Dünnschichten mit steigender Temperatur zunimmt und sich bei tiefen Temperaturen eine zusätzliche Frequenzabhängigkeit zeigt.



**Abb. 4-15:** Deformation von  $P(E)$ -Hystereseschleifen einer 750 nm dicken BT-Schicht. (a) Vertikale Verschiebung durch Temperaturabhängigkeit des Imprint-Feldes  $E_{\text{Imp}}$ ; (b) Fehlerhafte Zentrierung bei asymmetrischem Leckstromeinfluss; (c) Symmetrische  $P(E)$ -Schleifen durch TT-Messkonfiguration; (d) Frequenzabhängigkeit durch Leckstromeinfluss bei hohen Temperaturen; (e) Frequenzabhängigkeit bei tiefen Temperaturen.

### 4.3.2 Temperatur- und Feldabhängigkeit der spezifischen Wärme

In die Berechnung der elektrokalendarischen Temperaturänderung gemäß Gleichung (4) geht die temperatur- und feldabhängige spezifische Wärme  $c(T, E)$  ein. In der hier vorliegenden Arbeit wird eine vergleichsweise schwache Temperaturabhängigkeit für die spezifische Wärme angenommen und deren Feldabhängigkeit vernachlässigt. Diese Vereinfachungen werden im folgenden Abschnitt diskutiert, da sich damit die Unsicherheit bei der Berechnung von  $|\Delta T|$  erhöhen kann (siehe auch Abschnitt 2.6).

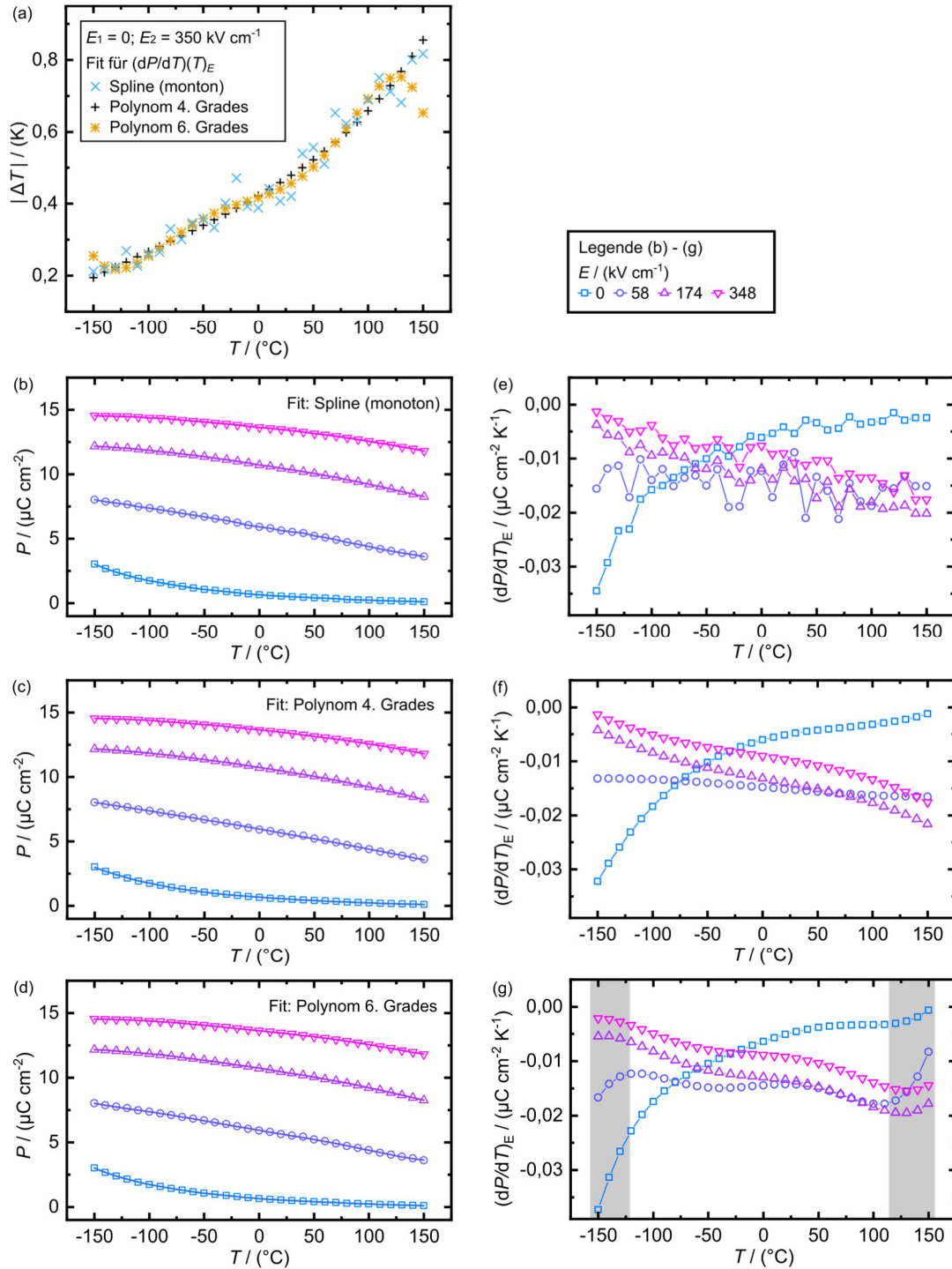
Ferroelektrische Materialien wie BT werden im Bereich des CURIE-Punktes durch ein scharfes Maximum der spezifischen Wärmekapazität  $c(T = T_C, E = 0)$  charakterisiert <sup>[219,220]</sup>. In Untersuchungen an epitaktischen BT-Dünnschichten haben Onodera et al. <sup>[172]</sup> allerdings keine oder nur schwach ausgeprägte  $c$ -Anomalien gefunden. Angelehnt an diese qualitativen Ergebnisse wird für die hier untersuchten Dünnschichten eine schwach monoton ansteigende spezifische Wärmekapazität mit Werten zwischen  $2,1 \text{ J cm}^{-3} \text{ K}^{-1}$  bei  $-100 \text{ °C}$  und  $3,1 \text{ J cm}^{-3} \text{ K}^{-1}$  bei  $150 \text{ °C}$  angenommen. Dieser Wertebereich wurde aus Untersuchungen von Strukov et al. <sup>[221]</sup> übernommen, die polykristalline BT-Schichten mit Schichtdicken zwischen  $1100 \text{ nm}$  und  $20 \text{ nm}$  untersuchten und eine zunehmend diffuse Anomalie der spezifischen Wärme fanden. Die hier verwendete Vereinfachung erscheint gerechtfertigt, da alle untersuchten BZT-Dünnschichten ein einzelnes breites Maximum im jeweiligen  $\epsilon_r(T)$ -Verlauf aufweisen (siehe Abb. 4-11 (a)), was charakteristisch für einen diffusen Phasenübergang ist. Für alle hier untersuchten BZT-Zusammensetzungen wurde die gleiche  $c(T)$ -Abhängigkeit angenommen, da an vergleichbaren Massivmaterialproben abseits der lokalen  $c$ -Maxima sehr ähnliche Werte gemessen wurden <sup>[15,20,71]</sup>. Die zur Berechnung von  $|\Delta T|$  verwendete Temperaturabhängigkeit von  $c$  ist in Anhang A-5 dargestellt.

Unter Einfluss äußerer elektrischer Felder wird die Anomalie von  $c$  für BT im Bereich des CURIE-Punktes zu höheren Temperaturen verschoben, der Höchstwert nimmt ab und das Maximum wird wesentlich breiter <sup>[59]</sup>. Da die spezifische Wärme bei epitaktischen Dünnschichten, wie zuvor diskutiert, bereits für  $E = 0$  durch einen diffusen Verlauf charakterisiert ist, würde sich eine durch den Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes bedingte zusätzliche Verbreiterung von  $c(T)$  nur noch geringfügig auswirken. Es wird hier daher davon ausgegangen, dass eine Vernachlässigung der Feldabhängigkeit der spezifischen Wärme für Dünnschichten mit diffusem Umwandlungsverhalten deutlich weniger ins Gewicht fällt als für Proben mit scharfem Phasenübergang.

Dennoch stellt die angenommene  $c(T)$ -Abhängigkeit eine mögliche Fehlerquelle bei der Berechnung der elektrokalendarischen Temperaturänderung dar. Eine Messung der temperatur- und feldabhängigen spezifischen Wärme an den hier untersuchten Dünnschichten wäre dementsprechend wünschenswert. Für eine Messung der spezifischen Wärme wäre allerdings ein Kalorimeter mit hoher Empfindlichkeit erforderlich, da das Schichtvolumen im Vergleich zum Substrat sehr klein ist. Ein dafür geeignetes Messgerät stand innerhalb des IFW Dresdens und seitens der Kooperationspartner im SPP 1599 nicht zur Verfügung.

### 4.3.3 Einfluss der Datenauswertung

Die Bestimmung der elektrokalendarischen Eigenschaften mit Hilfe der indirekten Methode erfordert eine Reihe von Datenanpassungen, um aus den bei unterschiedlichen Temperaturen gemessenen Hystereseschleifen die elektrokalendarische Temperaturänderung  $|\Delta T|$  bestimmen zu können. Die Vorgehensweise zur Berechnung wird in Abschnitt 2.6 im Detail erläutert. Dabei hat sich gezeigt, dass insbesondere die Datenanpassung (englisch: fit) für die Temperaturabhängigkeit der Polarisierung bei definierter Feldstärke ( $P_E(T)$ ) wesentlichen Einfluss auf die Berechnung von  $|\Delta T|$  haben kann. In Abb. 4-16 (a) sind drei  $|\Delta T|(T)$ -Verläufe dargestellt, die alle auf denselben  $P(E, T)$ -Messungen beruhen und sich nur darin unterscheiden, dass die  $P_E(T)$ -Daten mit unterschiedlichen Funktionen gefittet wurden. Werden die  $P_E(T)$ -Abhängigkeiten mit monotonen Splines gefittet, zeigt sich eine gewisse Streuung im  $|\Delta T|(T)$ -Verlauf. Insgesamt wird  $|\Delta T|$  aber mit zunehmender Ausgangstemperatur größer. Für die Datenanpassung mit Polynomen 4. Grades ergibt sich über den gesamten Temperaturbereich ein kontinuierlicher Anstieg für  $|\Delta T|$ . Im Unterschied dazu zeigen sich im  $|\Delta T|(T)$ -Verlauf bei etwa  $-125\text{ °C}$  und  $125\text{ °C}$  lokale Extrempunkte, wenn die  $P_E(T)$ -Verläufe mit polynomischen Funktionen 6. Grades angepasst werden. Dabei ist speziell das Maximum bei  $125\text{ °C}$  irreführend, da bei dieser Temperatur für die untersuchte Probe keine Phasenumwandlung stattfindet, sodass ein lokales  $|\Delta T|$ -Maximum unwahrscheinlich ist. Um die unterschiedlichen Ergebnisse für  $|\Delta T|(T)$  zu verstehen, werden nun die verschiedenen  $P_E(T)$ -Fits und die davon abgeleiteten  $(\partial P/\partial T)_E(T)$ -Zusammenhänge betrachtet. Die Symbole in Abb. 4-16 (b)-(d) repräsentieren in allen drei  $P$ - $T$ -Diagrammen dieselben Datenpunkte und die durchgezogenen Linien zeigen jeweils das Ergebnis der unterschiedlichen Anpassungsmethoden. Es zeigt sich für alle drei Anpassungsmethoden eine gute Übereinstimmung mit den  $P_E(T)$ -Daten und zwischen den Fits ist mit bloßem Auge fast kein Unterschied zu erkennen. Dieser wird aber anhand der  $(\partial P/\partial T)_E(T)$ -Verläufe deutlich, die von den jeweiligen  $P_E(T)$ -Anpassungsfunktionen abgeleitet wurden und in Abb. 4-16 (e)-(g) dargestellt sind. Für die Anpassung der  $P_E(T)$ -Daten mit monotonen Splines (Abb. 4-16 (e)) zeigt sich eine gewisse Streuung in den  $(\partial P/\partial T)_E(T)$ -Abhängigkeiten. Im Vergleich dazu verlaufen die  $(\partial P/\partial T)_E(T)$ -Kurven wesentlich glatter (Abb. 4-16 (f)), wenn die  $P_E(T)$ -Daten zuvor mit Polynomen 4. Grades gefittet wurden, da dabei der Gradient über die Temperatur gemittelt wird. Die  $(\partial P/\partial T)_E(T)$ -Verläufe in Abb. 4-16 (g), die auf  $P_E(T)$ -Datenfits mit polynomischen Funktionen 6. Grades beruhen, weisen ebenfalls relativ glatte Kurvenverläufe auf, aber in den grau unterlegten Temperaturrandbereichen zeigen diese eine relativ starke Krümmung, die in dieser Form in Abb. 4-16 (f) nicht vorhanden ist. Dies deutet auf eine Überanpassung hin, die aus dem Fit der relativ flachen  $P_E(T)$ -Verläufe mit polynomischen Funktionen zu hoher



**Abb. 4-16:** Einfluss der Datenauswertung auf den indirekt bestimmten EKE am Beispiel einer 250 nm dicken B20ZT-Schicht mit SRO-Top-Elektrode.  $|\Delta T|(T)$ -Abhängigkeit für drei verschiedene Auswertevarianten (a).  $P_E(T)$ -Funktionen und davon abgeleitete  $(\partial P/\partial T)_E(T)$ -Zusammenhänge für  $P_E(T)$ -Fits mit monotonen Splines (b) und (e), Polynomen 4. Grades (c) und (f) sowie Polynomen 6. Grades (d) und (g).



Ordnung resultieren kann. Da der Gradient  $(\partial P/\partial T)_E$  für die hier untersuchten Dünnschichten insgesamt relativ klein ist, können sich Abweichungen, die aus der Datenanpassung resultieren, deutlich auf die  $|\Delta T|(T)$ -Verläufe auswirken und speziell in den Randbereichen zu signifikanten Abweichungen führen. Dies zeigt sich je nach vorliegender Krümmung durch vermeintliche lokale Maxima oder überhöhte  $|\Delta T|$ -Werte. In verschiedenen Untersuchungen <sup>[222–224]</sup>, die sehr ausgeprägte elektrokalendarische Eigenschaften bei  $T = 25\text{ °C}$  in Abwesenheit eines Phasenübergangs aufweisen, stellt diese Ausgangstemperatur gleichzeitig die untere Grenze des untersuchten Temperaturbereichs dar. Mögliche Zweifel hinsichtlich der Korrektheit derartiger Ergebnisse ließen sich vermindern, indem der untersuchte Temperaturbereich erweitert und die  $P_E(T)$ - und  $(\partial P/\partial T)_E(T)$ -Funktionen dargestellt werden.

#### 4.3.4 Einfluss des Zr-Gehalts

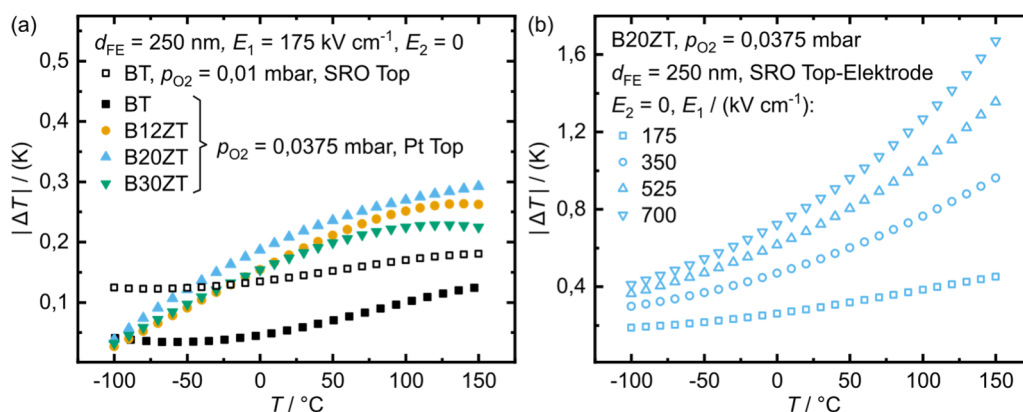
Die mit der indirekten Methode berechnete adiabatische Temperaturänderung für 250 nm dicke BZT-Schichten mit unterschiedlichem Zr-Gehalt ist in Abb. 4-17 (a) in Abhängigkeit von der Ausgangstemperatur dargestellt. Die gefüllten Symbole zeigen die Ergebnisse für Proben, die in 0,0375 mbar Sauerstoff deponiert und mit Pt-Top-Elektroden charakterisiert wurden. Die offenen Symbole gehören zu einer vergleichbaren in 0,01 mbar Sauerstoff deponierten BT-Schicht mit SRO-Top-Elektroden. Für die Bestimmung des EKE wurde hier eine für Dünnschichten eher geringe maximale Feldstärke von  $175\text{ kV cm}^{-1}$  gewählt, da insbesondere die mit  $p_{\text{O}_2} = 0,0375\text{ mbar}$  deponierte BT-Schicht bei höheren Feldstärken zunehmend leckstrombedingte Anteile aufwies, die die Auswertung beeinflussen. Aus diesem Grund wurde auch eine Ausgangstemperatur von  $150\text{ °C}$  als oberes Limit gewählt, denn mit steigender Temperatur nimmt der Leckstrom einfluss zu (siehe Abschnitt 4.2.3). Die Proben weisen einen schwachen Anstieg von  $|\Delta T|$  über den gesamten Temperaturbereich auf und in der Nähe ihres jeweiligen  $T_m$ -Werts zeigt sich kein lokales Maximum. Im Folgenden werden mögliche Ursachen für die beobachtete Temperaturabhängigkeit diskutiert.

Ferroelektrika <sup>[12,15]</sup> und Relaxor-Materialien <sup>[203,225]</sup> weisen typischerweise ein ausgeprägtes  $|\Delta T|$ -Maximum im Bereich ihrer jeweiligen Umwandlungstemperaturen auf. Für die hier untersuchten Proben könnten die Abwesenheit eines solchen lokalen Maximums sowie die relativ geringen  $|\Delta T|$ -Werte aus dem diffusen Phasenübergang resultieren, der in den temperaturabhängigen Permittivitätsmessungen (Abb. 4-11 (a)) für alle Zusammensetzungen beobachtet wurde. Während Ferroelektrika mit einem Phasenübergang erster Ordnung ein sehr ausgeprägtes  $|\Delta T|$ -Maximum in einem kleinen Temperaturintervall direkt oberhalb von  $T_C$  aufweisen, sind ferroelektrische Phasenübergänge zweiter Ordnung bereits durch einen deutlich breiteren Übergangsbereich und geringere Maximalwerte gekennzeichnet <sup>[9,100]</sup>. Wenn das

Temperaturintervall der Umwandlung noch größer wird, wie es für die Proben hier der Fall ist, würde daraus eine weitere Verflachung des  $|\Delta T|(T)$ -Verlaufs resultieren.

Akçay et al. <sup>[83,107]</sup> beschrieben in diesem Zusammenhang, dass für BT im Bereich des CURIE-Punktes der Maximalwert der adiabatischen Temperaturänderung und deren Temperaturabhängigkeit kleiner werden, da der für Massivmaterialien typische diskontinuierliche Übergang zu einem kontinuierlichen Übergang wird, wenn eine feste Verklammerung zwischen Substrat und Dünnschicht besteht. Weiterhin wurde für BT-Dünnschichten in molekulardynamischen Simulationen gezeigt, dass allein eine reine Verklammerung zu einer Reduzierung des EKEs führt <sup>[81]</sup>. Es wird daher angenommen, dass dieser Einfluss auch für die hier diskutierten Schichten eine wesentliche Rolle spielt, selbst wenn diese im Unterschied zu den angeführten Beispielen, in denen Übergänge erster und zweiter Ordnung diskutiert werden, einen diffusen Phasenübergang aufweisen.

Zusätzlich wurde für Relaxor-Materialien gezeigt, dass sie oberhalb von  $T_m$  bei starken äußeren elektrischen Feldern einen kontinuierlichen Anstieg der elektrokalendarischen Temperaturänderung aufweisen können <sup>[13,74,100,226]</sup>. Beispielsweise wurde von Neese et al. <sup>[13]</sup> eine solche Abhängigkeit für Polymer-Dünnschichten diskutiert. Bei steigenden Temperaturen übertrifft demnach der aus einer Umwandlung von unpolaren zu polaren Bereichen resultierende Beitrag zur Gesamtentropieänderung zunehmend den Anteil, der aus einer Umorientierung bestehender polarer Nanoregionen (PNRs) herrührt. Weiterhin wurde für perowskit-basierte Relaxoren festgestellt, dass sich die elektrokalendarische Antwort aus zwei Beiträgen zusammensetzt, die unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten aufweisen <sup>[100,227]</sup>. Einer der Beiträge fällt für  $T \geq T_m$  abrupt ab und ist eng mit der latenten Wärme verbunden, die aus einer irreversiblen Phasenumwandlung in einen makroskopischen ferroelektrischen



**Abb. 4-17:** Abhängigkeit der adiabatischen Temperaturänderung von der Ausgangstemperatur ( $|\Delta T|(T)$ ) für (a) BZT-Dünnschichten mit unterschiedlichem Zr-Gehalt und (b) eine B20ZT-Probe bei verschiedenen Feldstärkeänderungen. Die der Auswertung zugrundeliegenden  $P(E)$ -Hysteresemessungen wurden beim Abkühlen der Proben in TT-Konfiguration mit 2 kHz gemessen. Für die Datenanpassungen wurden polynomische Funktionen 4. Grades verwendet.

Zustand resultiert. Zudem spielt die feldinduzierte reversible Umwandlung von unpolaren zu polaren Phasen eine wesentliche Rolle, die oberhalb von  $T_m$  bei hohen äußeren Feldern zu einem leichten Anstieg von  $|\Delta T|$  mit zunehmender Temperatur führt <sup>[100,226]</sup>. Eine plausible Erklärung für den Verlauf der in Abb. 4-17 (a) dargestellten  $|\Delta T|(T)$ -Abhängigkeiten wäre demzufolge, dass die feldinduzierte reversible Umwandlung den Temperaturverlauf dominiert, während der irreversible makroskopische Übergang wegen der mechanischen Verklammerung mit dem Substrat unterdrückt ist.

Molekulardynamische Simulationen für BT-Massivmaterial bestätigen, dass die elektrokalendarische Antwort aus einem diskontinuierlichen Sprung der Polarisation bei der CURIE-Temperatur und einer anhaltenden temperaturabhängigen Polarisationsänderung resultiert <sup>[59]</sup>. Durch letzteren Beitrag kann bei hoher äußerer Feldstärke auch in Abwesenheit einer Phasenumwandlung eine erhebliche elektrokalendarische Temperaturänderung induziert werden <sup>[59,60]</sup>. Die Temperatur bei der  $|\partial P/\partial T|_E$  maximal wird, folgt in diesem Zusammenhang der Widom-Linie <sup>[59,60]</sup>, die in Abb. 2-7 veranschaulicht wird.

Die in Abb. 4-17 (a) dargestellten geringeren  $|\Delta T|$ -Werte für die in 0,0375 mbar Sauerstoff deponierte BT-Schicht sind wahrscheinlich auf deren schlechteren strukturellen Eigenschaften zurückzuführen, die in Abschnitt 4.1.1 diskutiert wurden. Dies zeigte sich auch durch die vergleichsweise niedrige Sättigungspolarisation dieser Probe, die in Abb. 4-14 (a) dargestellt ist. Die offenen quadratischen Symbole in Abb. 4-17 (a) kennzeichnen die ermittelten  $|\Delta T|$ -Werte einer weiteren BT-Schicht, die aber in  $p_{O_2} = 0,01$  mbar abgeschieden und mit SRO-Top-Elektroden versehen wurde. Durch den anderen Sauerstoffhintergrunddruck während der Deposition weist diese Probe eine phasenreine Kristallstruktur auf. Darüber hinaus zeichnet sie sich durch eine höhere Polarisation bei maximaler Feldstärke aus (siehe Abb. 4-14 (a)). Dennoch liegen die  $|\Delta T|$ -Werte dieser BT-Schicht für  $T > 0$  °C unter denen der BZT-Proben. Der mögliche Einfluss der unterschiedlichen Top-Elektroden (SRO- versus Pt-Top-Elektroden) wird im folgenden Absatz diskutiert. Der Unterschied zwischen der phasenreinen BT- und den Zr-haltigen Proben könnte darauf zurückzuführen sein, dass der für die BT-Schicht bestimmte  $T_m$ -Wert oberhalb des in Abb. 4-17 (a) dargestellten Temperaturbereichs liegt. Für B20ZT wurde dagegen  $T_m = -30$  °C bestimmt. Oberhalb dieser Temperatur sollten also mehr und mehr unpolare Regionen vorhanden sein. Somit könnte die zuvor erwähnte feldinduzierte reversible Umwandlung von unpolaren zu polaren Bereichen <sup>[100,226]</sup> zu höheren  $|\Delta T|$ -Werten in den Zr-haltigen Schichten führen. Grundsätzlich ist der ursprüngliche Zweck der Zr-Substitution, die Umwandlungstemperatur zu verringern und somit höhere  $|\Delta T|$ -Werte bei Raumtemperatur zu erreichen, erfüllt, auch wenn die BZT-Schichten andere  $T_m$ -Werte aufweisen als entsprechende Massivmaterialproben und keine unmittelbare Korrelation zwischen den jeweiligen  $T_m$ -Werten und den  $|\Delta T|(T)$ -Verläufen gefunden wurde.

Für die BZT-Schichten wurde der stärkste EKE bei  $|\Delta E| = 175 \text{ kV cm}^{-1}$  für die Zusammensetzung B20ZT bestimmt (siehe Abb. 4-17 (a)). Zudem konnten an die Zr-haltigen Schichten höhere Felder angelegt werden, ohne dass dabei ein signifikanter Leckstromeinfluss auftrat. Dies wurde beispielhaft an einer 250 nm dicken in 0,0375 mbar Sauerstoff deponierten B20ZT-Schicht untersucht. Für diese Probe zeigt sich, wie in Abb. 4-17 (b) dargestellt, bei Raumtemperatur für eine Feldänderung von  $|\Delta E| = 700 \text{ kV cm}^{-1}$  ein  $|\Delta T|$ -Wert von 0,8 K. Dies entspricht einer isothermen Entropieänderung von  $|\Delta S| = 1,3 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$  und einer elektrokalendarischen Stärke von  $|\Delta T/\Delta E| = 0,011 \cdot 10^{-6} \text{ K m V}^{-1}$ . Gegenüber einer vergleichbaren BT-Probe, an die maximal  $|E| = 350 \text{ kV cm}^{-1}$  angelegt werden konnten und die bei Raumtemperatur  $|\Delta T| = 0,24 \text{ K}$  aufweist ( $|\Delta T/\Delta E| = 0,007 \cdot 10^{-6} \text{ K m V}^{-1}$ ,  $|\Delta T|(T)$ -Verlauf in Abb. 4-18 (a)), zeigt sich durch die Zr-Substitution eine Verbesserung der elektrokalendarischen Eigenschaften. Dies resultiert aus der im vorherigen Absatz diskutierten  $T_m$ -Verschiebung und daraus, dass höhere Feldstärkeänderungen realisiert werden können.

In der Literatur wurde für 100  $\mu\text{m}$  dicke B20ZT-Schichten  $|\Delta T| = 4,5 \text{ K}$  bei 39 °C unter einer Feldänderung von  $145 \text{ kV cm}^{-1}$  ( $|\Delta T/\Delta E| = 0,3 \cdot 10^{-6} \text{ K m V}^{-1}$ ) direkt gemessen <sup>[20]</sup>. Zudem haben Ye et al. <sup>[120]</sup>  $|\Delta T| = 4,9 \text{ K}$  unter  $|\Delta E| = 97 \text{ kV cm}^{-1}$  ( $|\Delta T/\Delta E| = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K m V}^{-1}$ ) für 12  $\mu\text{m}$  dicke B20ZT-Schichten mit direkten Messungen nahe Raumtemperatur gezeigt. Weiterhin fanden Sanlialp et al. <sup>[71]</sup> für B20ZT-Keramiken  $|\Delta T| = 0,3 \text{ K}$  bzw.  $|\Delta T/\Delta E| = 0,15 \cdot 10^{-6} \text{ K m V}^{-1}$  im Bereich von 25 °C. Im Vergleich zu den B20ZT-Dickschichten konnten an die hier untersuchten Dünnschichten höhere Feldstärken angelegt werden, ohne dass ein die Messung störender Leckstromeinfluss auftrat. Gleichzeitig ist die elektrokalendarische Stärke in den B20ZT-Dünnschichten aber wesentlich geringer, sodass nur deutlich niedrigere  $|\Delta T|$ -Werte bestimmt wurden.

Für vergleichbare 001-orientierte (Ba<sub>0,3</sub>Sr<sub>0,7</sub>)TiO<sub>3</sub> Dünnschichten wurden Temperaturänderungen von 0,6 K und 1,6 K um Raumtemperatur bei Feldstärkeänderungen von  $160 \text{ kV cm}^{-1}$  und  $510 \text{ kV cm}^{-1}$  gemessen <sup>[228]</sup>. BT-Dünnschichten mit diffusem Phasenübergang zeigten  $|\Delta T|$ -Werte zwischen 0,4 K und 0,7 K im Temperaturbereich zwischen 300 K und 400 K unter einer Feldänderung von  $217 \text{ kV cm}^{-1}$  <sup>[112]</sup>. Für vergleichbare BT-basierte Dünnschichten wurden demnach ähnliche elektrokalendarische Eigenschaften gefunden wie für die hier diskutierten BZT-Proben.

#### 4.3.5 Einfluss der Top-Elektrode

Im Folgenden wird der Einfluss des Top-Elektrodenmaterials für B20ZT-Proben diskutiert und die  $|\Delta T|$ -Berechnung für eine BT-Schicht diskutiert. In Abb. 4-18 (a) werden die  $|\Delta T|(T)$ -Abhängigkeiten von zwei B20ZT- und einer BT-Proben miteinander verglichen. Die offenen und gefüllten dreieckigen Symbole gehören zu B20ZT-Dünnschichten mit SRO-Top- und Pt-Top-Elektroden. Obwohl sich beide

Proben nominell nur durch das verwendete Top-Elektrodenmaterial unterscheiden, weisen sie merkliche Differenzen auf. Insbesondere die Abschätzungen bei einer Ausgangstemperatur von 20 °C weichen mit  $|\Delta T| = 0,5$  K und  $|\Delta T| = 0,3$  K deutlich voneinander ab. Die berechneten  $|\Delta T|$ -Werte für die BT-Probe, die durch Quadrate gekennzeichnet werden, liegen im Vergleich zu den B20ZT-Schichten auf einem niedrigeren Niveau. Dies zeigt sich in ähnlicher Weise auch in Abb. 4-17 (a), in der Ergebnisse von zwei der drei Proben dargestellt sind, die aber aus einer anderen  $P(E, T)$ -Messreihe mit niedrigerer maximaler Feldstärke berechnet wurden. In den Abb. 4-18 (b)-(n) sind die Abhängigkeiten dargestellt, die zur Berechnung der in (a) gezeigten  $|\Delta T|(T)$ -Verläufe verwendet wurden. In den drei Spalten sind jeweils die  $P(E)$ -Abhängigkeiten im positiven Feldstärkebereich sowie die  $P_E(T)$ -,  $(\partial P/\partial T)_E(T)$ - und  $(\partial P/\partial T)_T(E)$ -Zusammenhänge für die einzelnen Proben dargestellt. Für eine bessere Erkennbarkeit werden in den Abbildungen nur ausgewählte Temperaturen und Feldstärken gezeigt. Die Hystereseschleifen sind bei der B20ZT-Schicht mit Pt-Top-Elektroden deutlich breiter als bei der B20ZT-Probe mit SRO-Elektrode (Abb. 4-18 (b) versus (f)). Da diese Verbreiterung aber bei allen Temperaturen auftritt, ergeben sich für beide Proben ähnliche  $P_E(T)$ -Verläufe (Abb. 4-18 (c) versus (g)). Für die Probe mit Pt-Top-Elektrode ist der Gradient  $(\partial P/\partial T)_E$  zwischen -100 °C und 0 °C für mittlere bis hohe Feldstärken annähernd konstant (Abb. 4-18 (d)). Somit verlaufen die  $(\partial P/\partial T)_E(E)$ -Kurven unter 0 °C im gesamten Feldstärkebereich annähernd deckungsgleich (Abb. 4-18 (e)), sodass sich für Ausgangstemperaturen kleiner 0 °C relativ gleichbleibende  $|\Delta T|$ -Werte ergeben (Abb. 4-18 (a)). Für die B20ZT-Schicht mit SRO-Top-Elektrode zeigt sich hingegen, dass der Betrag von  $(\partial P/\partial T)_E$  für  $E > 50$  kV cm<sup>-1</sup> über den gesamten Temperaturbereich leicht ansteigt (Abb. 4-18 (h)). Dadurch unterscheiden sich die  $(\partial P/\partial T)_E(E)$ -Funktionen auch bei niedrigeren Ausgangstemperaturen (Abb. 4-18 (j)) und es ergibt sich ein kontinuierlicher Anstieg für  $|\Delta T|(T)$  (Abb. 4-18 (a)). Der Unterschied im  $|\Delta T|(T)$ -Verlauf der beiden B20ZT-Proben, die sich nur durch die verwendeten Top-Elektroden unterscheiden, macht deutlich, dass hier extrinsische Eigenschaften eine Rolle spielen. Diese können eine weitere Unsicherheit für die indirekt bestimmten  $|\Delta T|$ -Werte darstellen.

Die von den einzelnen Hystereseschleifen eingeschlossene Fläche ist für die B20ZT-Probe mit Pt-Top-Elektroden größer und weist auf höhere Verluste hin. Für beide hier betrachteten B20ZT-Proben sind die  $P(E)$ -Kurven im Bereich der maximalen Feldstärke für den unteren und oberen Ast der Hysterese nahezu deckungsgleich. Es ist daher nicht davon auszugehen, dass die unterschiedlichen Verluste aus verschieden großen Leckstrombeiträge resultieren. Es gibt aber weitere extrinsische Verlustmechanismen, die mit geladenen Defekten in grenzflächennahen Verarmungszonen (englisch: depletion region; siehe Bildung SCHOTTKY-Barriere in Abschnitt 2.5) in Verbindung stehen <sup>[37,229,230]</sup>. Da Pt und SRO unterschiedliche Aus-

trittsarbeiten aufweisen und mit verschiedenen Verfahren deponiert werden, ist davon auszugehen, dass Grenzflächen mit abweichenden Eigenschaften entstehen, die zu unterschiedlichen Verlustbeiträgen führen.

Die BT-Probe mit SRO-Top-Elektrode weist gegenüber der entsprechenden B20ZT-Probe auch für die  $P(E)$ -Kurve bei 100 °C noch eine Hysterese auf (Abb. 4-18 (k)), was in Anbetracht der  $T_m$ -Werte (siehe Abb. 4-11 (b)) auch plausibel ist. Zudem ist für die BT-Probe die Neigung der Hystereseschleifen im Bereich von  $E = 0$  weitestgehend konstant, während der Verlauf für die B20ZT-Proben mit steigender Temperatur zunehmend flacher wird. Die Polarisationswerte sind für die BT-Probe insgesamt auf einem höheren Niveau (Abb. 4-18 (l)), allerdings ist der Gradient  $(\partial P/\partial T)_E$  abgesehen von dem Feldstärkeintervall zwischen null und 50  $\text{kV cm}^{-1}$  betragsmäßig kleiner als für die B20ZT-Probe mit SRO-Top-Elektrode (Abb. 4-18 (m) versus (h)). Dies führt insgesamt zu geringeren  $|\Delta T|$ -Werten.

Im  $P_E(T)$ - und im  $(\partial P/\partial T)_E$ -Verlauf (Abb. 4-18 (l) und (m)) zeigt sich für die zu 0  $\text{kV cm}^{-1}$  gehörende Kurve ein schwach positiver Anstieg oberhalb von etwa 50 °C. Dies resultiert daraus, dass die Hystereseschleifen in diesem Bereich mit steigender Temperatur minimal breiter werden und führt dazu, dass sich in Abb. 4-18 (n) bei hohen Ausgangstemperaturen für Feldstärken zwischen null und 50  $\text{kV cm}^{-1}$  ein positiver Wert für  $(\partial P/\partial T)_E$  ergibt. Daraus resultiert eine marginale Verringerung der berechneten  $|\Delta T|$ -Werte für diese Ausgangstemperaturen.

Zudem zeigen die  $P_E(T)$ - und  $(\partial P/\partial T)_E(T)$ -Verläufe für niedrige Feldstärken eine deutliche Krümmung unterhalb von -50 °C (Abb. 4-18 (l) und (m)). Daraus resultieren die vergleichsweise hohen  $|\Delta T|$ -Werten für niedrige Ausgangstemperaturen (Abb. 4-18 (a)). Dabei ist nicht auszuschließen, dass die stärkere Frequenzabhängigkeit bei tiefen Temperaturen eine Rolle spielt, die zuvor anhand von Abb. 4-15 (e) diskutiert wurde und möglicherweise mit der Reorientierung von Domänen im Zusammenhang steht. Die  $P(E)$ -Hystereseschleifen der hier betrachteten BT-Dünnschichten weisen eine große Differenz zwischen Sättigungsbereich und remanenter Polarisation auf (siehe Abb. 4-15), was aus einer Rückkehr in die ursprüngliche Domänenkonfiguration beim Entfernen des äußeren Feldes resultieren kann<sup>[34]</sup>. Die indirekte Methode ist streng genommen aber nur dann korrekt anwendbar, wenn keine Domänenumschaltprozesse beteiligt sind und im Bereich der Sättigung gearbeitet wird (siehe Diskussion in Abschnitt 2.6). Es könnte daher für die BT-Proben sinnvoll sein für  $E_2$  eine höhere Feldstärke zu wählen. Für Dünnschichten mit vergleichbar schmalen Hystereseschleifen wird in der Literatur aber üblicherweise mit  $E_2 = 0$  gerechnet<sup>[88,112,203,225,231-233]</sup>. Ohne einen Vergleich mit direkt ermittelten  $|\Delta T|$ -Werten ist es allerdings nur schwer möglich, die Korrektheit der indirekt bestimmten Ergebnisse zu bewerten.

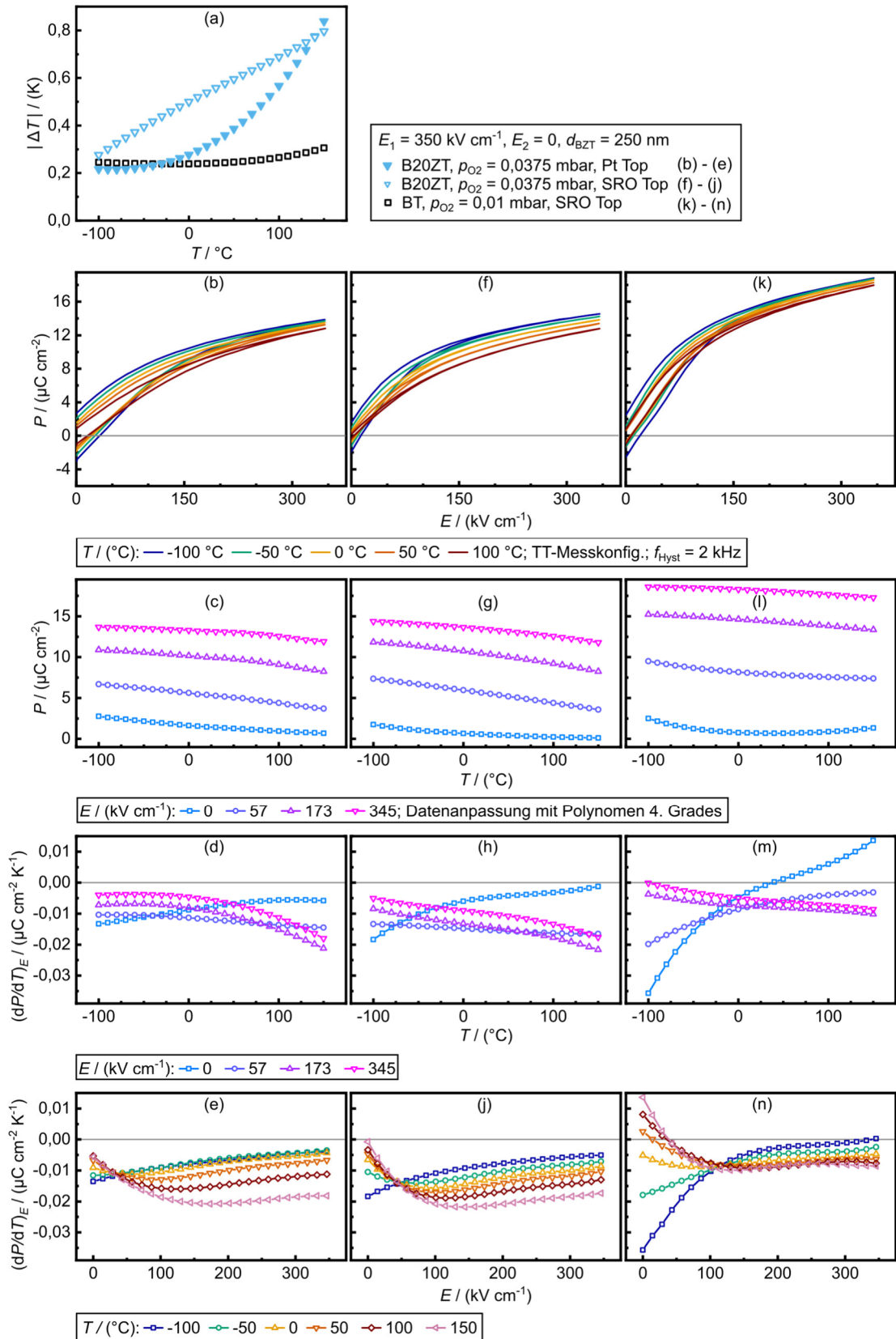


Abb. 4-18: Indirekt bestimmter EKE für zwei B20ZT-Proben und eine BT-Schicht.  $|\Delta T|(T)$ -Vergleich in (a) und zugrundeliegende Datenauswertung in (b) - (n).

Für die zuvor diskutierte B20ZT-Probe mit SRO-Top-Elektroden (Abb. 4-18), wurde im Temperaturbereich zwischen  $-150\text{ °C}$  und  $150\text{ °C}$  untersucht, ob sich ein Unterschied in der  $|\Delta T|(T)$ -Abhängigkeit zeigt, wenn die  $P(E)$ -Schleifen beim Aufheizen oder Abkühlen gemessen werden. In diesem Vergleich zeigten sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Messreihen. Es ist somit keine thermische Hysterese vorhanden, welche die Ergebnisse der indirekten Methode verfälschen könnte <sup>[74,88]</sup>. Die indirekte Methode wäre zudem nicht anwendbar, wenn die untersuchte Probe in einen nicht-ergodischen Zustand übergeht, da in diesem Fall Abweichungen von der MAXWELL-Gleichung (Gleichung (2)) auftreten <sup>[22,203]</sup>. Eine nicht-ergodische Phase tritt in Relaxor-Ferroelektrika aber erst bei Temperaturen unterhalb von  $T_m$  auf und kann zudem durch das Anlegen großer elektrischer Felder unterdrückt werden <sup>[30,74,88,203]</sup>. Daher sollte die indirekte Methode für die hier untersuchten BZT-Schichten zumindest im Bereich von  $T_m$  und bei höheren Temperaturen gültig sein.



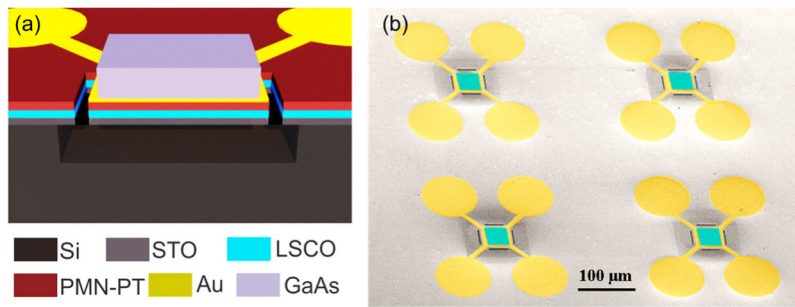
---

## 5. Ansätze zur direkten Charakterisierung des elektrokalischen Effekts

Im vorherigen Abschnitt wurde die Charakterisierung des EKEs von BZT-Dünnschichten diskutiert. Die dabei verwendete indirekte Methode beruht auf der thermodynamischen Analyse (Gleichungen (2)-(4)) von feld- und temperaturabhängigen Polarisationsmessungen.  $P(E, T)$ -Messungen können aber durch extrinsische Effekte beeinflusst werden, was zu fehlerhaften Ergebnissen führen kann. Auch wenn störende Einflüsse wie Leckströme oder eine Abhängigkeit von der Messfrequenz ausgeschlossen werden können, sind die Ergebnisse nicht selten eher als Abschätzung zu betrachten und es bleiben gewisse Zweifel hinsichtlich der Anwendbarkeit der Methode zurück <sup>[22]</sup>. Es wäre daher erstrebenswert, Dünnschicht-Strukturen herzustellen, die eine direkte Charakterisierung des EKEs ermöglichen. Dazu wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit zwei verschiedene Konzepte verfolgt, die in diesem Kapitel nacheinander vorgestellt werden.

### 5.1 Realisierung freitragender Schichten auf Silizium

Eine der zentralen Herausforderungen für die direkte Charakterisierung von Dünnschichten ist die rapide Ableitung der durch den EKE in der Schicht induzierten Wärme in das Substrat. Der Wärmeaustausch könnte wesentlich verlangsamt werden, wenn die Dünnschicht zumindest lokal vom Substrat entkoppelt wird. Auf diese Weise könnte die Verwendung von direkten Messverfahren wie thermischer Atomkraftmikroskopie <sup>[24]</sup>, Infrarot-Thermometrie <sup>[69]</sup> oder Thermo-Reflektometrie <sup>[68,234]</sup> ermöglicht werden, die ansonsten für Dünnschichten nur bedingt geeignet sind. Eine derartige Entkopplung von Schicht und Substrat wurde von einer Gruppe des IFW Dresden für die Herstellung von Mikrosystem-Strukturen genutzt, um Dehnungsexperimente an GaAs-Nanomembranen durchzuführen <sup>[235]</sup>. Der Aufbau dieser Strukturen ist schematisch in Abb. 5-1 (a) dargestellt. Zur Herstellung wurden mit PLD ganzflächig 20 nm  $\text{LaSr}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$  (LSCO) und 200 nm  $0,68\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0,32\text{PbTiO}_3$  (PMN-PT) auf STO-gepufferten Silizium-Substraten abgeschieden und Top-Elektroden aus Gold deponiert. Anschließend werden von der Probenoberseite mit einem fokussierten Ionenstrahl (englisch: focused ion beam, FIB) Kanäle durch die PMN-PT-Schicht und die darunterliegende LSCO-Elektrode präpariert, sodass lokal das Silizium-Substrat zugänglich ist. Das Silizium lässt sich selektiv nasschemisch mit wässriger Kaliumhydroxidlösung (KOH) ätzen, sodass je nach Ätzdauer und Anordnung der FIB-Kanäle eine vom Substrat entkoppelte Schichtstruktur realisiert werden kann. Diese wird, wie in Abb. 5-1 (b) angedeutet, an den vier



**Abb. 5-1:** Mikrosystem-Struktur für Dehnungsexperimente an GaAs-Nanomembranen nach Zhang et al. <sup>[235]</sup>: (a) Schematischer Aufbau bestehend aus Si-Substrat, SrTiO<sub>3</sub>- (STO), LaSr<sub>0,7</sub>Co<sub>0,3</sub>O<sub>3</sub>- (LSCO), 0,68Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0,32PbTiO<sub>3</sub>-Schicht (PMN-PT), Goldelektroden und GaAs-Nanomembran; (b) REM-Übersichtsaufnahme von vier Mikrosystem-Strukturen, in der Goldelektroden und GaAs-Membranen durch Falschfarben gelb und blau hervorgehoben sind.

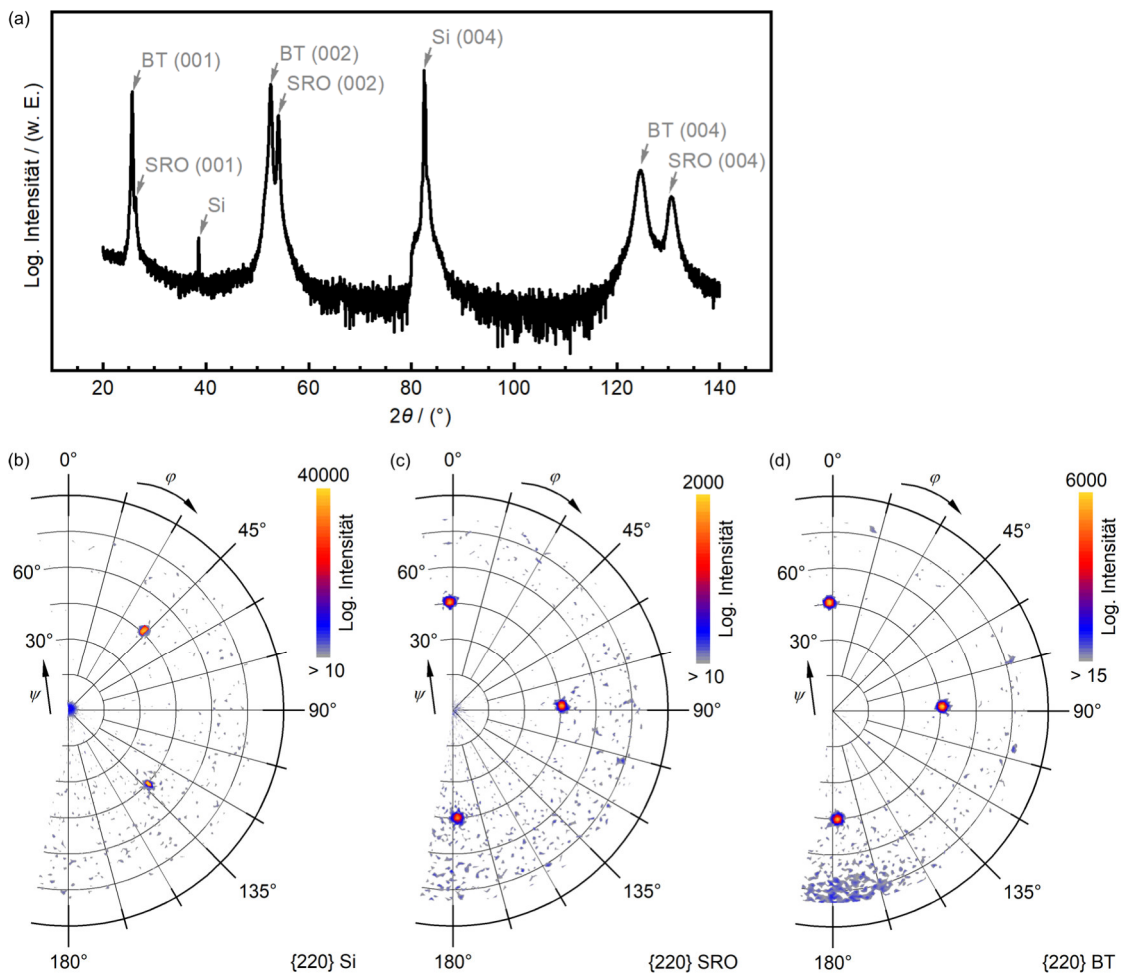
Eckpunkten zwischen den FIB-Kanälen durch die umgebenden Schichtbereiche fixiert. Auf diese Weise kann der quasi freitragende Schichtstapel durch die piezoelektrischen Eigenschaften der PMN-PT-Schicht gedehnt werden.

Ob sich mit der zuvor beschriebenen Methode auch freitragende SRO/BZT-Schichten realisieren lassen und ob die entstehenden Strukturen für die Charakterisierung des EKEs geeignet sind, sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht werden. Mechanisch vom Substrat entkoppelte Dünnschichtstrukturen sind zudem interessant, da, wie in Abschnitt 4 diskutiert, ein Zusammenhang zwischen der mechanischen Verklammerung und den funktionalen Eigenschaften besteht. SRO- und BT-Dünnschichten wurden auf STO-gepufferten Si-Substraten<sup>15</sup> mit denselben PLD-Parametern abgeschieden, die für die Deposition auf STO-Einkristallen verwendet wurden. Das Röntgendiffraktogramm einer in 0,01 mbar Sauerstoff deponierten 400 nm dicken BT-Schicht ist in Abb. 5-2 (a) dargestellt. Es zeigen sich neben den zum Substrat gehörenden Maxima ausschließlich Reflexe, die den (00 $\ell$ )-Netzebenenscharen von BT und SRO zuzuordnen sind. Es findet demnach ein phasenreines Wachstum der Perowskit-Phase mit (00 $\ell$ )-Orientierung statt. Der aus der XRD-Messung berechnete out-of-plane Gitterparameter beträgt 4,05 Å. Zur Untersuchung der Epitaxiebeziehung von Substrat und BT-Schicht wurden die Polfiguren der {220}-Reflexe von Si, SRO und BT im Bereich  $0^\circ \leq \psi \leq 80^\circ$  und  $0^\circ \leq \varphi \leq 360^\circ$  gemessen. Abb. 5-2 (b)-(d) zeigt Ausschnitte der Polfiguren, in denen die Intensität logarithmisch farbkodiert aufgetragen ist. Aus der Lage der {220}-Flächenpole wird deutlich, dass die SRO- und die BT-Schicht gegenüber dem Si-Substrat um  $45^\circ$

<sup>15</sup> Die verwendeten (001)-orientierten Si-Einkristalle wurden von einer Gruppe der *IBM Research GmbH* hergestellt. Die Substrate weisen eine 4 nm dicke STO-Pufferschicht auf, die mit Molekularstrahlepitaxie abgeschieden wird <sup>[236]</sup>.

gedreht aufwächst. Beide Schichten übernehmen die Orientierung der STO-Pufferschicht, deren Polfigur auf Grund der geringen Dicke von etwa 4 nm und der Überlagerung mit dem SRO-Reflex nicht gemessen werden konnte. Die 45°-Drehung ist darauf zurückzuführen, dass die Kanten der Perowskit-Elementarzellen etwa halb so lang sind wie die Flächendiagonalen der kubischen Si-Einheitszelle ( $\sqrt{2} \cdot a_{\text{Si}}/2 \approx a_{\text{STO}}$ ), woraus eine geringe Gitterfehlpassung resultiert, die zu einer niedrigeren Verzerrungsenergie führt. Die Epitaxiebeziehung lautet  $\text{BT}(001)[100] \parallel \text{SRO}(001)[100] \parallel \text{STO}(001)[100] \parallel \text{Si}(001)[110]$ .

Basierend auf den strukturellen Untersuchungen lässt sich feststellen, dass sich BT-Schichten epitaktisch auf STO-gepufferten Si-Substraten abscheiden lassen. Zur Herstellung von freitragenden Schichtenstrukturen wurden im nächsten Schritt,



**Abb. 5-2:** Röntgenuntersuchungen einer Schichtarchitektur aus 400 nm BT und 100 nm SRO deponiert auf einem STO-gepufferten Si-Einkristall: (a)  $\theta$ - $2\theta$ -Röntgendiffraktogramm; (b)-(d) {220} Polfiguren für Si-Substrat, SRO- und BT-Schicht.

ähnlich wie in Abb. 5-1 dargestellt, mittels FIB-Technik<sup>16</sup> Ätzgräben von oben durch die Schicht bis in das Substrat präpariert. Für das anschließende selektive Ätzen des Siliziums wurde eine 25 %-ige wässrige KOH-Lösung<sup>17</sup> verwendet. Darin wurde in Intervallen von 30 Minuten bei einer Temperatur von 80 °C geätzt und der Ätzfortschritt im Lichtmikroskop beurteilt. Abb. 5-3 (a) zeigt exemplarisch einen Ätzgraben nach einer Gesamtätzdauer von 90 Minuten. Der FIB-Kanal (25 µm x 5 µm) erscheint in der Abbildung schwarz und ist von einem dünnen hellen Saum umrandet, der die unterätzten Schichtbereiche kennzeichnet. Die Längsseite des Ätzgrabens ist dabei parallel zur Substratkante orientiert, die der [110]-Richtung im Si-Gitter entspricht. Wie anhand von Abb. 5-3 (b) und (c) zu erkennen ist, wird der unterätzte Bereich mit zunehmender Ätzdauer größer. Der in Abb. 5-3 (d) dargestellte Querschnitt, der nach Abschluss des nasschemischen Ätzens senkrecht zu dem ursprünglich 5 µm breiten und 1,5 µm tiefen Ätzkanal präpariert wurde, bestätigt den abgeschätzten Grad der Unterätzung. In der linken Bildhälfte sind für eine bessere Übersichtlichkeit die SRO-Elektrode rot, die BT-Schicht blau, der für die Präparation des Querschnitts nötige Platin-Riegel gelb und redeponiertes Material<sup>18</sup> grün unterlegt, um die einzelnen Bereiche an dem senkrecht zur Bildebene verlaufenden Ätzkanal besser unterscheiden zu können. Es ist zu erkennen, dass die Unterätzung nur circa 2 µm beträgt und durch zwei {111}-Ebenen begrenzt wird, die unter einem Winkel von etwa 54,7° gegenüber der Substratoberfläche verlaufen und so eine v-förmige Vertiefung bilden. Die {111}-Gitterebenen, die von der KOH-Lösung wesentlich langsamer geätzt werden als die {100}- oder {110}-Ebenen, bilden hier quasi einen Ätzstopp. Um eine größere Unterätzung mit höherer Ätzrate zu erzielen, könnten prinzipiell schmale, tief ins Substrat reichende Gräben präpariert werden, da auf diese Weise andere Gitterebenen als {111} zugänglich blieben. Praktisch ist dies aber nicht realisierbar, da das mit FIB maximal erreichbare Aspektverhältnis der Strukturen begrenzt ist<sup>[239]</sup>. Die aus Abb. 5-3 (d) abgeschätzte Ätzrate liegt im Bereich von 1 µm/h und erscheint damit ungeeignet, um Flächen in der Größenordnung von 50 µm x 50 µm zu unterätzen, da in der dafür notwendigen Zeitspanne auch das probenrückseitig nicht geschützte Siliziumsubstrat angegriffen wird. Durch eine Variation der Temperatur, Ätzdauer oder Konzentration

---

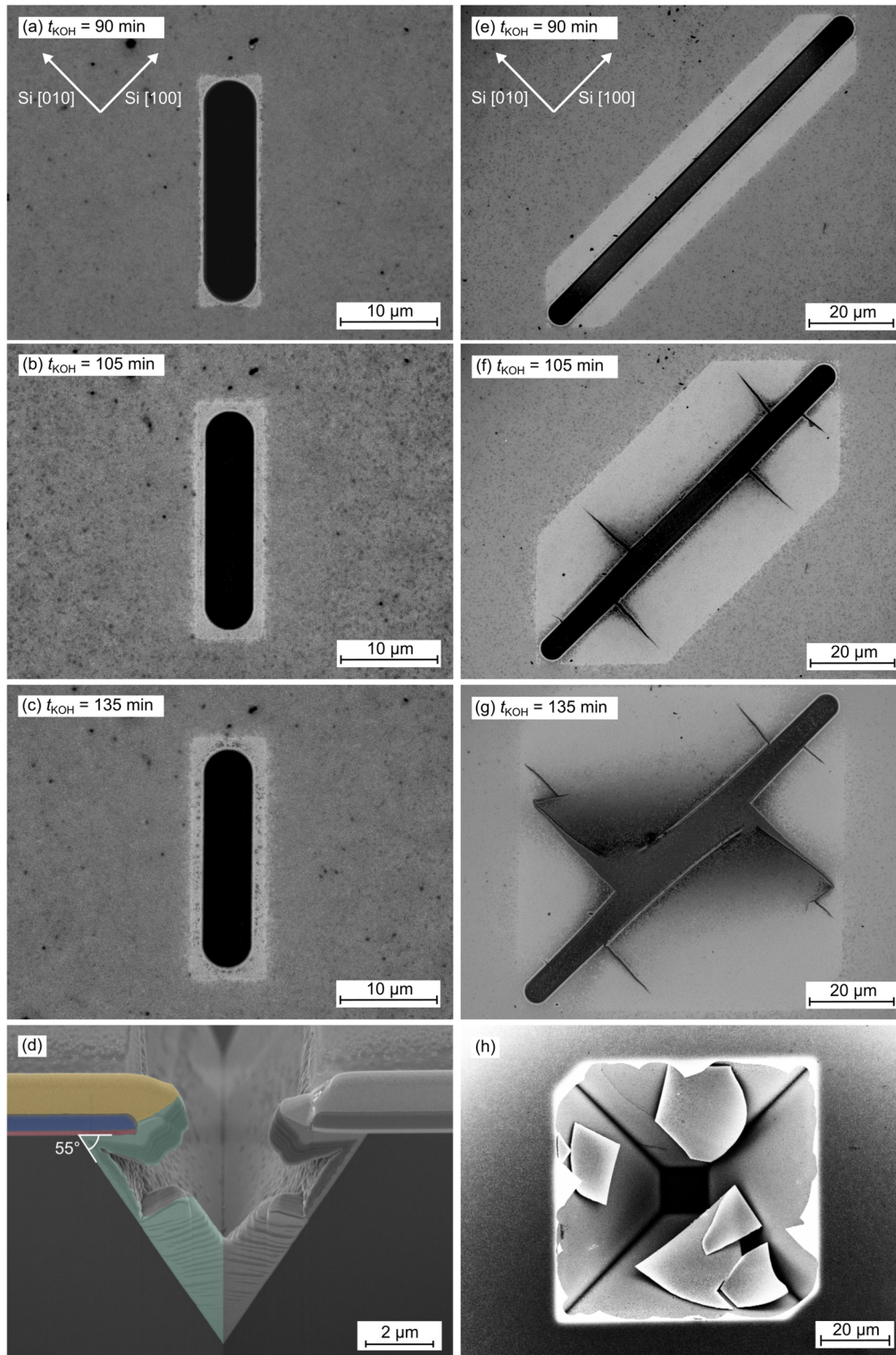
<sup>16</sup> Die FIB-Strukturen wurden von Juliane Scheiter im IFW Dresden präpariert. Dazu wurde ein *Helios 600i FIB* von *FEI* verwendet.

<sup>17</sup> Das nasschemische Ätzen von Silizium mit wässriger KOH-Lösung ist stark anisotrop<sup>[237]</sup>. Die Ätzrate an {111}-Oberflächen ist um ein Vielfaches niedriger als an {110}- oder {100}-Oberflächen. Die Ätzrate in <100>-, <110>- und <111>-Richtung beträgt für eine wässrige 25 %-ige KOH-Lösung bei 80 °C etwa 83 µm/h, 128 µm/h bzw. 1,1 µm/h<sup>[238]</sup>.

<sup>18</sup> Der Querschnitt wird ebenfalls mit der FIB-Technik präpariert. Dabei wird durch den Ionenstrahl Schicht- und Substratmaterial abgetragen, welches sich anschließend in der Nähe des FIB-Schnitts an bereits vorhandenen Oberflächen wieder abscheiden kann.

der KOH-Lösung konnten die von Zhang et al. <sup>[235]</sup> und Mietschke <sup>[240]</sup> beschriebenen Ergebnisse nicht reproduziert werden.

Eine höhere laterale Ätzrate konnte nur dann erreicht werden, wenn die FIB-Kanäle gegenüber dem einkristallinen Silizium anders orientiert werden. Dies wird in Abb. 5-3 (e) - (g) verdeutlicht, in der die Ätzversuche an einem FIB-Graben (100  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$  x 1,5  $\mu\text{m}$ ) dargestellt sind, der unter 45° gegenüber der Substratkante und damit parallel zur [100]-Richtung des Si-Kristalls verläuft. Die in der Abbildung hell erscheinenden Areale ringsum den Ätzgraben kennzeichnen wieder die unterätzten Schichtgebiete. Es wird deutlich, dass eine wesentlich größere Fläche unterätzt wurde als an dem parallel zu [110] verlaufenden Ätzkanal (Abb. 5-3 (a)-(d)) und dass die unterätzten Schichtbereiche mehrere Risse aufweisen. Der Bereich ober- und unterhalb des Ätzgrabens, der mit einer relativ hohen Rate unterätzt werden kann, entspricht der Fläche, die von der vertikalen und horizontalen Komponente des Kanals aufgespannt wird. Dies ist damit zu erklären, dass durch die Orientierung des Ätzgrabens Ebenen zugänglich bleiben, die mit höherer Rate geätzt werden als die vom Typ {111}. Außerhalb der durch den FIB-Kanal aufgespannten Fläche müssen dann {111}-Ebenen geätzt werden und die Ätzrate ist wesentlich geringer. Durch eine geeignete Anordnung ausreichend langer FIB-Kanäle ließen sich damit prinzipiell relativ große Schichtareale unterätzen. Beim Vergleich von Abb. 5-3 (e) mit (f) und (g) wird deutlich, dass die Ätzrate in den ersten 90 Minuten niedriger war als in den darauffolgenden 45 Minuten. Dies könnte auf eine dünne Oxidschicht zurückzuführen sein, die sich nach der FIB-Präparation gebildet hat und das Silizium im Bereich des Ätzgrabens anfangs passiviert. Durch die KOH-Lösung wird auch das Siliziumdioxid langsam geätzt. Sobald das Substrat wieder zugänglich ist, kann sich die Ätzfront schneller mit etwa 50  $\mu\text{m}/\text{h}$  ausbreiten. Die in Abb. 5-3 (f) und (g) ersichtlichen Risse, die in den Versuchen immer auftraten, sobald eine gewisse Fläche unterätzt wurde, schränken die Verwendbarkeit dieser Proben aber stark ein. Bereits bei einem Ätzfortschritt von etwa 10  $\mu\text{m}$  senkrecht zum FIB-Kanal treten erste Risse auf, die sich teilweise noch früher an Defekten oder in den Ecken ausbilden. Um die Störstellen entlang des FIB-Kanals zu reduzieren, wurde versucht, die Ecken abzurunden und die FIB-Parameter zu optimieren. Dies wurde für die in Abb. 5-3. dargestellten FIB-Strukturen bereits berücksichtigt, die Neigung zur Rissbildung konnte jedoch nicht signifikant verringert werden. Als Ursache für die Rissbildung sind Spannungen in der Schicht anzunehmen, die offenbar so groß sind, dass sie die Festigkeit der Schicht übersteigen und durch Risse abgebaut werden, sobald das Substrat die Schichtstruktur nicht mehr mechanisch stabilisiert.



**Abb. 5-3:** Unterätzung einer auf einkristallinem Silizium abgeschiedenen BT/SRO-Heterostruktur in Abhängigkeit von der Gesamtätzdauer  $t_{\text{KOH}}$ . Lichtmikroskopische Übersichtsaufnahmen eines: (a)-(c) 25  $\mu\text{m}$  langen FIB-Kanals, der parallel zur Substratkante verläuft; (e)-(g) unter  $45^\circ$  zur Substratkante verlaufenden FIB-Kanals mit einer Länge von 100  $\mu\text{m}$ . (d) REM-Querschnitt durch den in (c) dargestellten FIB-Kanal. (h) REM-Übersichtsaufnahme im Bereich von (g) nach Bruch der unterätzten Dünnschichtstruktur.

Die rissbehafteten unterätzten Schichtbereiche sind mechanisch sehr instabil. Wie in Abb. 5-3 (h) dargestellt ist, wurden sie durch den Transport oder die Lagerung zwischen der lichtmikroskopischen Untersuchung unmittelbar nach dem nass-chemischen Ätzen und der Charakterisierung im Rasterelektronenmikroskop zerstört. In Abb. 5-3 (h) ist derselbe Oberflächenbereich wie in (e) - (g) dargestellt, die unterätzte Schicht ist jedoch nicht mehr intakt und es sind nur noch Bruchstücke zu erkennen. Der darunterliegende Bereich zeigt die lokal in das Si-Substrat geätzte Vertiefung, deren Form dem Eindruck einer vierseitigen Pyramide gleicht und durch vier  $\{111\}$ -Flächen begrenzt wird.

In weiteren Versuchen (hier nicht dargestellt) wurde versucht, die unterätzten Schichten durch eine darüber liegende Goldschicht zu stabilisieren. Dies blieb allerdings ohne Erfolg. Aus diesem Grund wurden die Versuche, freitragende BT-Schichten auf Silizium-Substraten herzustellen, im Weiteren nicht fortgesetzt, da die unterätzten Schichtbereiche nur eine geringe Stabilität aufwiesen. Stattdessen wurde ein anderer Ansatz, der im folgenden Abschnitt diskutiert wird, als erfolgsversprechender eingeschätzt.

Nichtsdestotrotz wären noch weitere Experimente denkbar, um die angestrebten freitragenden Schichten zu realisieren. Eine mögliche Herangehensweise wäre eine weitere Optimierung der Ätzparameter und insbesondere der Ätzgeschwindigkeit, um deren Einfluss auf die Rissbildung zu untersuchen. Weiterhin wäre zu prüfen, ob durch andere Depositionsbedingungen oder eine thermische Nachbehandlung spannungsärmere Schichten abgeschieden werden können, die weniger zur Rissbildung neigen. Das rückseitige Ätzen der Siliziumsubstrate könnte einen weiteren Ansatz darstellen. Dazu müsste ein Substrat verwendet werden, dessen Rückseite durch eine Siliziumnitrid-Schicht passiviert ist. Das Siliziumnitrid wird dann durch einen Lithographie-Schritt strukturiert, sodass lokal eine Kavität von der Rückseite bis zur vorderseitigen Funktionsschicht geätzt werden kann. Diese Methode wird beispielsweise für die Herstellung von Membranen für Mikrosystem-Sensoren verwendet. Weiterhin könnte versucht werden, freitragende noch rissfreie Schichtbereiche in der Größenordnung von etwa  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  mit der thermischen Atomkraftmikroskopie zu charakterisieren.

## 5.2 Dünnschicht-Mess-Struktur

Im vorherigen Abschnitt wurde die lokale Entkopplung zwischen ferroelektrischer Dünnschicht und Substrat diskutiert, um die Dissipation der durch den EKE induzierten Wärme zu verlangsamen und eine direkte Messung der elektrokalischen Temperaturänderung zu ermöglichen. Andererseits wäre eine Charakterisierung des EKEs mit vorhandenem Substrat möglich, wenn mit ausreichender Empfindlichkeit und Zeitauflösung gemessen werden kann. Von Pandya et al. <sup>[241]</sup> wurde

dazu eine elektrothermische Testplattform vorgestellt, mit der durch hochfrequentes periodisches Heizen und präzise Dünnschicht-Widerstandsthermometrie die pyroelektrischen und elektrokalendarischen Eigenschaften von  $\text{PbZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$ -Schichten direkt gemessen werden konnten, obwohl sie noch an das Substrat gekoppelt waren. In dieser Messstruktur verläuft der Wärmetransport quasi eindimensional, was die Analyse der Messdaten deutlich vereinfacht. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Proben mit ähnlichen Testplattformen hergestellt, um epitaktische BZT-Dünnschichten in vergleichbarer Weise zu charakterisieren. Auch wenn diese Experimente zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht abgeschlossen sind und bislang die elektrokalendarischen Eigenschaften von BZT-Dünnschichten noch nicht direkt gemessen werden konnten, soll der aktuelle Stand hier im Folgenden beschrieben werden.

In der von Pandya et al. <sup>[241]</sup> gezeigten Testplattform wird ein modifiziertes  $3\omega$ -Verfahren<sup>19</sup> verwendet, das ursprünglich entwickelt wurde, um die thermische Leitfähigkeit von Dünnschichten zu messen <sup>[243]</sup>. Für die Messung des EKEs wird ein elektrisches Wechselfeld an die zu untersuchende ferroelektrische Kondensatorstruktur angelegt und die dadurch induzierte periodische Temperaturänderung mit der  $3\omega$ -Technik in einer darüber angeordneten Mess-Struktur aus Pt erfasst. Mit Hilfe eines geeigneten Wärmetransport-Modells kann daraus die elektrokalendarische Entropie- und Temperaturänderung in der ferroelektrischen Schicht berechnet werden. Um den EKE auf diese Weise in einer Dünnschicht-Testplattform charakterisieren zu können, muss diese einerseits die unabhängige Ansteuerung der Kondensatorstruktur ermöglichen und andererseits eine Struktur für die  $3\omega$ -Messung beinhalten, die einen dünnen Pt-Streifen und vier Kontaktpads umfasst.

Im Folgenden werden die wesentlichen Schritte zur Herstellung einer vergleichbaren Testplattform anhand von Abb. 5-4 (a) beschrieben. Im ersten Schritt werden 25 nm SRO und 200 nm BZT ganzflächig auf einem (001)-orientiertem STO-Substrat abgeschieden. Anschließend wird das spätere aktive Gebiet mit Laserlithographie und Ionenätzen strukturiert, indem die umliegenden Schichtbereiche komplett bis auf das Substrat abgetragen werden. Mit einem weiteren Ionenätzschritt wird das Kontaktpad der unteren Elektrode freigelegt, in dem bis auf die untere SRO-Schicht geätzt wird. Anschließend wird SRO als obere Elektrode direkt auf den

---

<sup>19</sup> Bei der  $3\omega$ -Methode wird die periodische Temperaturänderung einer Metalleitung durch die dritte Harmonische der über der Leitung abfallenden Wechselspannung gemessen <sup>[242]</sup>. Demnach heizt ein elektrischer Strom mit der Kreisfrequenz  $\omega$  die Probe gemäß des JOULE-LENZ-Gesetzes bei  $2\omega$ . Da der elektrische Widerstand eines Metalls mit zunehmender Temperatur steigt, ergibt sich eine periodische Widerstandsänderung bei  $2\omega$ . Aus dieser Oszillation des Widerstandes und dem angelegten Wechselstrom bei  $\omega$  resultiert ein Wechselspannungssignal bei  $3\omega$ .



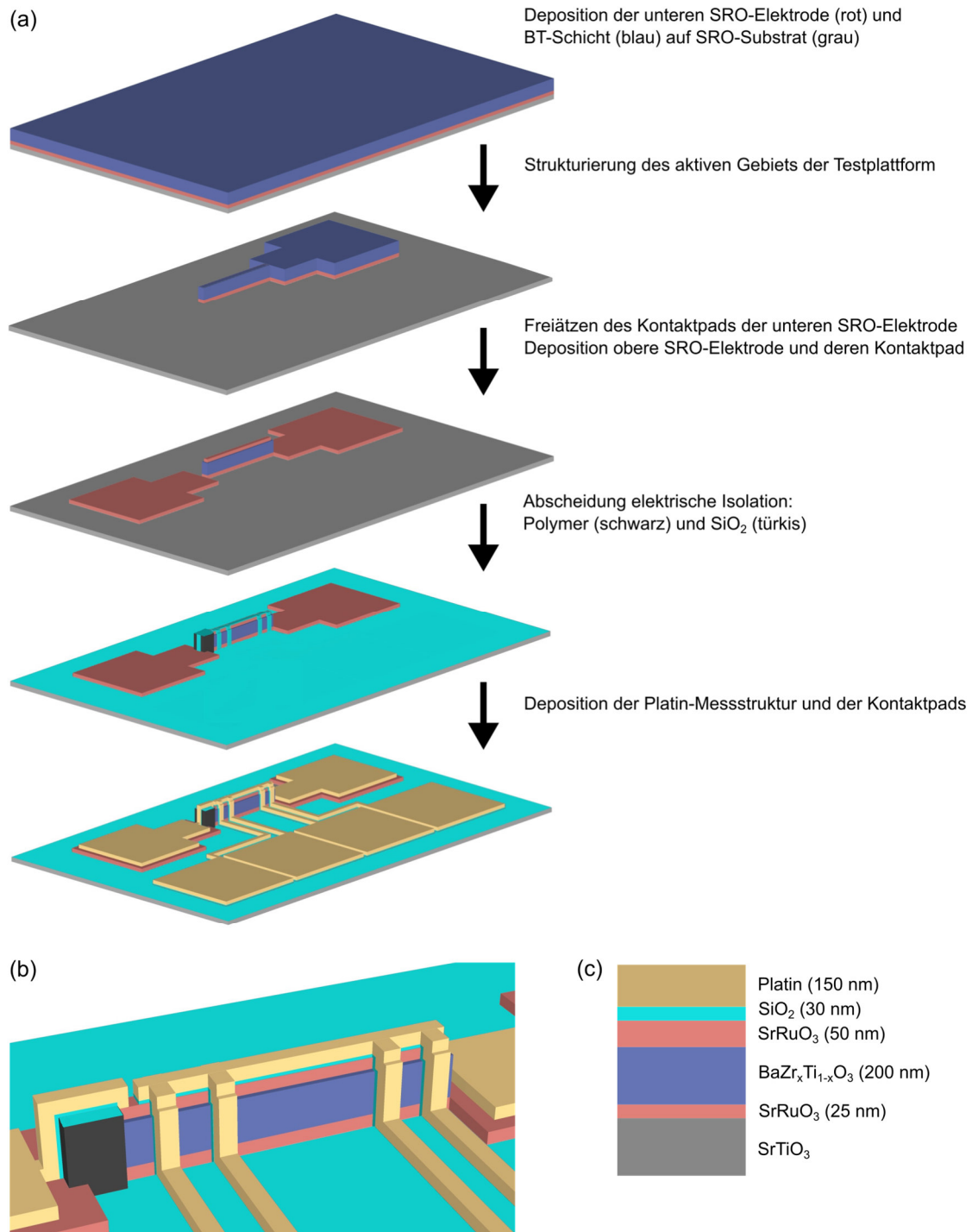
aktiven Bereich abgeschieden, sodass eine SRO/BT/SRO Kondensatorstruktur entsteht. SRO wird gleichzeitig auch auf ein benachbartes Gebiet abgeschieden, welches im Weiteren als Kontaktpad für die obere Elektrode dient. Für die Strukturierung der oberen SRO-Lage wird ein Lift-Off-Prozess einer Magnesiumoxid-Schicht verwendet <sup>[125]</sup>. Das MgO wird mit PLD deponiert, hält der für die SRO-Abscheidung notwendige Depositionstemperatur von 750 °C stand und kann durch H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> selektiv entfernt werden. Um einem Kurzschluss zwischen oberer und unterer SRO-Elektrode über die Seitenwände des Schichtstapels vorzubeugen, wird der Bereich zwischen der Kondensatorstruktur und dem Kontaktpad der oberen Elektrode mit einer dauerhaft auf der Probe verbleibenden etwa 500 nm dicken Polymerschicht (Photolack) geschützt. Im Folgenden wird eine 30 nm dünne Siliziumdioxid-Passivierung abgeschieden,<sup>20</sup> um den Kondensatorschaltkreis elektrisch von den Platin-Strukturen für die thermische Charakterisierung zu isolieren. Das SiO<sub>2</sub> wird dabei konform auf der gesamten Probenoberfläche abgeschieden. Die Beschichtung der Seitenwände ist in Abb. 5-4 ist für eine einfachere Darstellung nur angedeutet. Im nächsten Schritt wird die Passivierung lokal durch reaktives Ionenätzen in Schwefelhexafluorid-Atmosphäre geöffnet, um die obere SRO-Elektrode und die Kontaktpads kontaktieren zu können. Schließlich wird eine 150 nm dicke Platin-Schicht mit Magnetron-Sputtern deponiert und lithographisch strukturiert. Dabei wird der Stromkreis für die thermische Charakterisierung definiert, der aus einem schmalen Streifen oberhalb des aktiven Gebiets und vier Kontaktpads besteht. Zudem werden die beiden Kontaktpads der oberen und unteren Elektrode für ein späteres Drahtbonden ebenfalls mit Platin beschichtet. Eine Detailansicht der fertigen Testplattform ist im Bereich der SRO/BT/SRO-Kondensatorstruktur in Abb. 5-4 (b) dargestellt.

Die Strukturen der Testplattform wurden während und nach der Prozessierung mit dem Profilometer, Licht- und Rasterelektronenmikroskop untersucht, um die einzelnen Herstellungsschritte zu kontrollieren. In Abb. 5-5 (a) ist eine vollständig präparierte Dünnschicht-Testplattform (orange hervorgehoben) inmitten von benachbarten Strukturen dargestellt. Eine Detailaufnahme im Bereich des Mess- und Heizstreifens aus Platin ist in Abb. 5-5 (b) gezeigt. Am mit A-A gekennzeichneten Übergang zwischen Top-Elektroden-Kontaktpad und Platin-Messstreifen wurde ein FIB-Querschnitt präpariert, der in Abb. 5-5 dargestellt ist. Darin sind mit Falschfarben die SRO- rot, BT- blau, SiO<sub>2</sub>- türkis und Pt-Schichtbereiche orange

---

<sup>20</sup> Die SiO<sub>2</sub>-Schicht wurde von Michaela Lammel im IFW Dresden abgeschieden. Für den verwendeten ALD-Prozess <sup>[244]</sup> wird eine Anlage vom Typ *GEMStar XT Thermal ALD* von *ARRadiance* genutzt, wobei die Kammertemperatur 200 °C beträgt. Eine Dicke von etwa 50 nm wird mit 660 Zyklen erreicht, was einer Wachstumsrate von 0,045 nm/Zyklus entspricht.

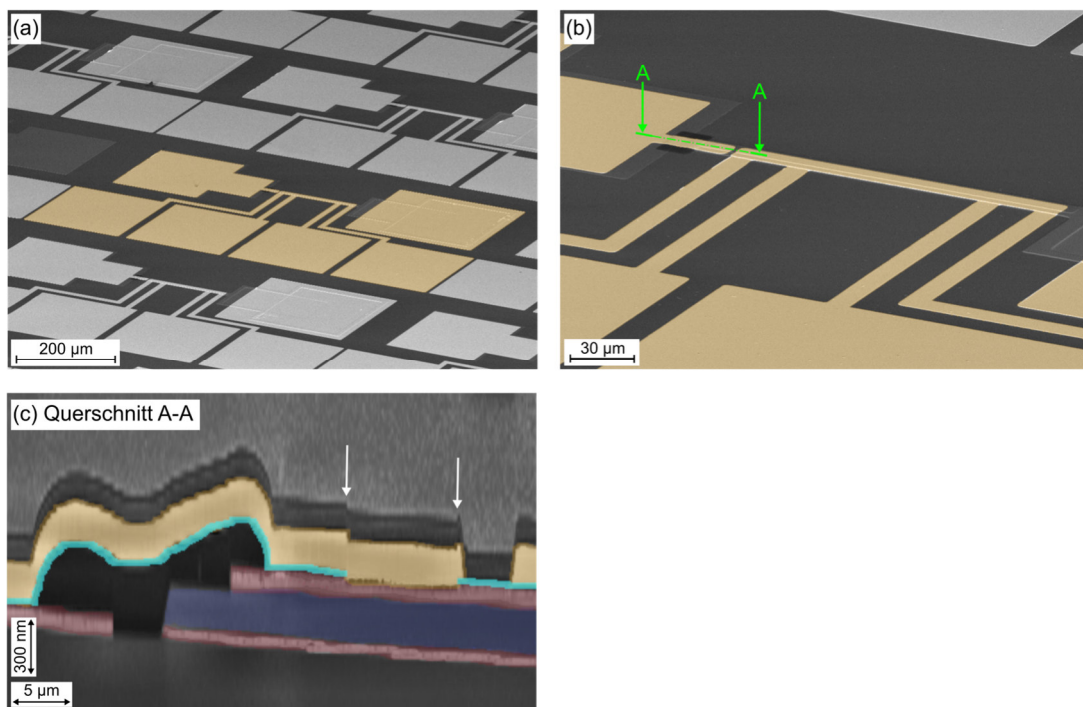
## 5. Ansätze zur direkten Charakterisierung des elektrokalendarischen Effekts



**Abb. 5-4:** Schematische Darstellung der Test-Plattform zur Charakterisierung des EKEs in BZT-Dünnschichten: (a) Herstellungsschritte; (b) Detailansicht im Bereich der SRO/BZT/SRO-Kondensatorstruktur; (c) Querschnitt im Bereich der Kondensatorstruktur mit Schichtdicken.

hervorgehoben. An der unteren und oberen Bildkante sind darüber hinaus das STO-Substrat und ein zur Präparation dienender Platin-Riegel als graue Bereiche zu erkennen. Photolack, der zwischen Kontaktpad (linker Bildrand) und Kondensatorstruktur als zusätzliche Isolation verwendet wird, erscheint schwarz. Das Fenster in der durchgängigen  $\text{SiO}_2$ -Schicht, durch das die Kondensatorstruktur mit dem Kontaktpad verbunden ist, wird durch die beiden weißen Pfeile markiert. Da die lateralen Abmessungen der Struktur wesentlich größer sind als die Schichtdicken, wurde die ursprüngliche REM-Abbildung in horizontaler Richtung gestaucht, um eine bessere Darstellbarkeit zu erreichen. Die verschiedenen Schichtdicken sowie die notwendigen lateralen Abstände bzw. Verbindungen zwischen den einzelnen Elementen entsprechen dem in Abb. 5-4 (b) und (c) gezeigten schematischen Aufbau.

Vor der Charakterisierung der elektrokalorischen Eigenschaften mit der elektrothermischen Testplattform wurden zunächst die Polarisationshysterese und Restleitfähigkeit der SRO/BZT/SRO-Strukturen untersucht. In Abb. 5-6 (a) sind mit unterschiedlichen Frequenzen gemessene  $P(E)$ -Hystereseschleifen dargestellt. Der Wert für die Polarisation steigt bei einer Messfrequenz von 100 Hz im negativen Feldstärkebereich betragsmäßig deutlich an, woraus sich ein asymmetrischer Polarisationsverlauf für positive und negative Feldstärken ergibt. Mit abnehmender

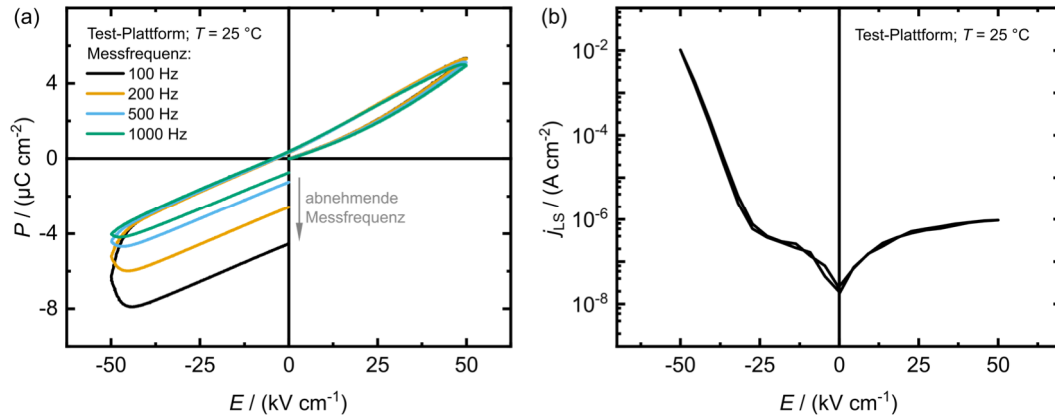


**Abb. 5-5:** REM-Aufnahmen einer Probe mit Dünnschicht-Testplattformen: (a) Übersichtsaufnahme; (b) Detailansicht im Bereich eines Heiz- und Messleiters aus Pt; (c) Querschnitt der Struktur im Bereich A-A. Durch Falschfarben sind SRO- rot, BT- blau,  $\text{SiO}_2$ - türkis und Pt-Schichtbereiche orange hervorgehoben. Die REM-Abbildung des Querschnitts wurde in horizontaler Richtung gestaucht, um eine bessere Darstellbarkeit zu erreichen.

Messfrequenz wird die Aufweitung der Hystereseschleife größer. Diese Frequenzabhängigkeit ist charakteristisch für Kondensatorstrukturen, die eine hohe Restleitfähigkeit aufweisen, da sich der Einfluss von parasitären Leckströmen bei niedrigen Frequenzen im Vergleich zum frequenzunabhängigen Verschiebestrom, der durch ferroelektrische Schaltvorgänge hervorgerufen wird, erhöht. Die Restleitfähigkeit dieser Probe ist in Abb. 5-6 (b) in Abhängigkeit von der angelegten Vorspannung dargestellt. Die Leckstromdichte  $j_{LS}$  bleibt für positive Spannungen kleiner gleich 4 V auf einem relativ niedrigen Niveau, während sich im negativen Spannungsbereich ab etwa -0,5 V mit betragsmäßig zunehmender Spannung ein starker Anstieg für  $j_{LS}$  zeigt. Dieses asymmetrische Verhalten ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Grenzfläche zwischen Ferroelektrikum und unterer Elektrode sperrend wirkt, während die Grenzfläche zwischen ferroelektrischer Schicht und oberer Elektrode bereits bei niedrigen Feldstärken durchlässig wird. Die SRO-Herstellungsbedingungen sind zwar in beiden Fällen gleich, doch bevor die obere Elektrode abgeschieden wird, ist die BT-Schichtoberfläche während der Herstellung der Testplattform zeitweise ungeschützt. Die Oberfläche ist unter anderem einer 30-minütigen Reinigung in einem Sauerstoffplasma ausgesetzt, die nötig ist, um Photolackreste nach dem Ionenätzen zu entfernen. Wahrscheinlich werden in diesem Prozessschritt Defekte in der ferroelektrischen Schicht erzeugt, die letztlich die SCHOTTKY-Barriere an der Grenzfläche zwischen BZT-Schicht und oberer SRO-Elektrode verringern und somit die Sperrwirkung deutlich verschlechtern. Für die direkte Charakterisierung des EKEs wären grundsätzlich auch Proben geeignet, die das beschriebene asymmetrische Verhalten aufweisen, da diese dabei nicht mit einem bipolaren Spannungsprofil beaufschlagt werden, wie es für die Polarisationsmessungen verwendet wird, sondern eine monopolare Anregung erfolgt. Um Proben herzustellen, die sowohl im positiven als auch im negativen Spannungsbereich eine geringe Restleitfähigkeit aufweisen, könnten SRO/BT/SRO-Schichtstapel an Stelle von SRO/BT-Heterostrukturen als Ausgangspunkt für die Strukturierung der Testplattformen verwendet werden. Diese Herangehensweise hätte den Vorteil, dass beide Grenzflächen zur BZT-Schicht *in situ* während des PLD-Prozesses gebildet werden.<sup>21</sup> Für die Präparation der Testplattform würde sich dadurch zudem eine Vereinfachung ergeben, da die vollständige Kondensatorstruktur und das Kontaktpad für die untere Elektrode allein mit Laserlithographie und Ionenätzen strukturiert werden könnten. Insbesondere die aufwendige MgO-Maskierung und der damit verbundene nicht in allen Versuchen problemlos funktionierende Lift-Off-Prozess in  $H_3PO_4$  würden entfallen.

---

<sup>21</sup> Entsprechende SRO/BZT/SRO-Schichtstapel zeigen in der TB-Messkonfiguration sowohl für positive als auch für negative Feldstärken eine geringe Restleitfähigkeit.



**Abb. 5-6:** Elektrische Charakterisierung einer BT-Testplattform: (a) Polarisationshysterese für unterschiedliche Messfrequenzen und (b) Messung der Leckstromdichte ( $j_{Ls}$ ).

Die hergestellten Proben sind grundsätzlich geeignet, um den EKE von BZT-Dünnschichten mit der von Pandya et al. <sup>[241]</sup> demonstrierten Messmethode direkt zu charakterisieren. In weiterführenden Experimenten müsste dazu ein Wechselfeld an die Kondensatorstruktur angelegt werden, das eine periodische Temperaturänderung innerhalb der ferroelektrischen Schicht hervorruft. Durch den Wärmeaustausch mit der Umgebung ändert sich auch die Temperatur der Pt-Messstruktur periodisch. Indem ein Wechselstrom-Messsignal an die äußeren Kontaktpads des Pt-Streifens angelegt wird, kann dessen Temperaturänderung anhand der Wechselspannungsantwort, die an den beiden inneren Pads gemessen wird, mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstands bestimmt werden. Die elektrokalorischen Eigenschaften der BZT-Dünnschicht lassen sich schließlich durch Lösen der eindimensionalen Wärmeleitungsgleichung mit Hilfe der thermophysikalischen Kenngrößen der Schichtmaterialien bestimmen. Diese Messungen konnten aus zeitlichen Gründen im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht realisiert werden.



---

## 6. Zusammenfassung

In Hinblick auf den elektrokalendarischen Effekt bietet das BZT-Materialsystem ein günstiges Eigenschaftsprofil, da für Massivproben gezeigt wurde, dass je nach Zr-Gehalt ein invarianter kritischer Punkt auftritt, die Übergangstemperatur zwischen ferro- und paraelektrischer Phase variiert und ein relaxor-artiges Umwandlungsverhalten eingestellt werden kann <sup>[20,117,120]</sup>. Ferner gilt allgemein, dass an dünnen Schichten höhere elektrische Felder angelegt werden können, die zu einem stärkeren EKE führen. Ziel der vorliegenden Arbeit war daher die Herstellung und Charakterisierung entsprechender BZT-Dünnschichten. Dabei wurde ein epitaktisches Schichtwachstum angestrebt, um an Proben mit definiertem Gefüge den Zusammenhang zwischen mikrostrukturellen, ferroelektrischen und elektrokalendarischen Eigenschaften zu untersuchen.

BZT-Schichten wurden unter Verwendung von stöchiometrischen Targets mit Hilfe der gepulsten Laserdeposition auf SRO-gepufferten (001)-orientierten STO-Einkristallen abgeschieden. Es zeigte sich dabei ein großer Einfluss des Sauerstoffhintergrunddrucks auf die strukturellen Eigenschaften. Für BT konnte ein phasenreines Schichtwachstum beobachtet werden, wenn die Schichten in 0,01 mbar Sauerstoff deponiert wurden. Der out-of-plane Gitterparameter entsprechender Schichten ist größer als der in-plane Gitterparameter, sodass von einer  $c$ -Achsenorientierung senkrecht zur Schichtebene ausgegangen wird. Zudem sind die ermittelten  $c$ -Gitterparameter der Schichten größer als für entsprechende Massivmaterialien. Dies kann aus inneren Spannungen, einem Sauerstoffdefizit oder Stöchiometrieabweichungen resultieren. RSM-Untersuchungen zeigen, dass die Dünnschichten relaxiert aufgewachsen sind, das heißt, es liegen keine gitterfehlpassungsinduzierten Spannungen vor. In den Schichten könnten durch die feste Verklammerung zum Substrat und die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von STO und BT dennoch herstellungsbedingte Spannungen vorhanden sein. In XPS-Messungen konnte im Vergleich zum Targetmaterial ein leichtes Sauerstoff- und Ba-Defizit festgestellt werden. AFM- und TEM-Untersuchungen zeigen eine kolumnare Kornstruktur mit einer relativ glatten Schichtoberfläche. Für BT-Schichten, die in einem Sauerstoffhintergrunddruck von 0,0375 mbar deponiert wurden, ist der Gitterparameter in in-plane Richtung größer als in out-of-plane Richtung und beide Werte liegen unterhalb des  $c$ -Achsenparameters von Massivproben. Zudem weisen die Röntgendiffraktogramme entsprechender Schichten auf das Vorhandensein einer  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ -Fremdphase und fehlorientierter BT-Kristallite hin. Darüber hinaus wurde mit Texturmessungen eine Zwillingsbildung nachgewiesen. Die mit XPS ermittelte Zusammensetzung entsprechender Schichten weist auf einen schwachen Ba-Überschuss hin, der in Verbindung mit der Ba-reicheren  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ -Fremdphase stehen könnte. Eine der möglichen Ursachen dafür ist eine vom Hintergrunddruck abhängige Stöchiometrievariation in den Schichten, die dadurch entstehen kann, dass die

ablatierten Ba- und Ti-Spezies je nach Ausdehnung der Plasmakule auf dem Weg vom Target zum Substrat unterschiedlich stark gestreut werden <sup>[143]</sup>. In diesem Zusammenhang spielt daher auch die verwendete Laserenergiedichte eine wichtige Rolle und es ist notwendig, eine optimale Kombination aus Hintergrunddruck und Laserenergiedichte für die Deposition zu verwenden. Für Zr-haltige Schichten zeigt sich eine ähnliche Abhängigkeit der strukturellen Eigenschaften von dem für die Deposition verwendeten Sauerstoffdruck. B20ZT-Proben, die in relativ niedrigen Drücken abgeschieden wurden, weisen ein phasenreines Schichtwachstum mit  $c$ -Achsenorientierung in out-of-plane Richtung, eine zwillingsfreie Textur und eine homogene kolumnare Kornstruktur mit glatter Oberflächenmorphologie auf. Für Sauerstoffhintergrunddrücke  $\geq 0,05$  mbar ist die Tetragonalität der Schicht geringer, die  $c$ -Achse ist parallel zur Schichtebene orientiert und es findet eine Zwillingsbildung statt. Für BT und B20ZT zeigen sich leicht unterschiedliche optimale Druckbereiche für die Deposition, da sich bei demselben Sauerstoffhintergrunddruck unterschiedliche Ba-Konzentrationen in den Schichten einstellen. Das für die BZT-Schichten bestimmte Sauerstoffdefizit ist für alle untersuchten Sauerstoffhintergrunddrücke annähernd konstant. Die ermittelten Stöchiometrieabweichungen betragen etwa ein Atomprozent, liegen somit im Bereich der Messunsicherheit des XPS-Verfahrens und müssen daher mit einer gewissen Vorsicht betrachtet werden.

Zur Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften wurden plattenkondensator-ähnliche Strukturen hergestellt, in denen Pt- oder SRO-Kontakte mit einem Durchmesser von 200  $\mu\text{m}$  als obere Elektrode, die BZT-Dünnschicht als Dielektrikum und die SRO-Pufferschicht als untere Elektrode dienten. Anders als in BZT-Massivproben ändert sich für die Dünnschichten der Charakter der Phasenumwandlung mit der Variation des Zr-Gehaltes nicht signifikant. Stattdessen weisen alle untersuchten BZT-Schichten ein einzelnes breites  $\epsilon_r(T)$ -Maximum auf, das charakteristisch für einen diffusen Phasenübergang ist. Die für das BZT-Materialsystem bekannte systematische Verringerung von  $T_m$  mit steigendem Zr-Gehalt wurde auch für die Dünnschichten beobachtet. Allerdings weisen die unter optimierten Herstellungsbedingungen deponierten Zr-haltigen Schichten im Vergleich zum BZT-Massivmaterial eine zusätzliche Verringerung von  $T_m$  auf. Diese Besonderheit und das Auftreten eines diffusen Phasenübergangs kann für Dünnschichten aus der mechanischen Verklammerung mit dem Substrat, inhomogenen Spannungszuständen in der Schicht, lokaler struktureller Unordnung, Variationen der chemischen Zusammensetzung sowie grenzflächen- oder randschicht-induzierten Vorspannungsfeldern resultieren. Für die Zr-haltigen Dünnschichten wurde die für Relaxor-Ferroelektrika typische frequenzabhängige Verschiebung des  $\epsilon_r(T)$ -Maximums beobachtet.

Bei Raumtemperatur weisen die unter optimierten Bedingungen hergestellten BZT-Schichten schmale s-förmige Hystereseschleifen auf, die für relaxor-artige Dünnschichten charakteristisch sind. Die relativ schmalen Hystereseschleifen und



---

die niedrige remanente Polarisation der reinen BT-Schichten könnten auf eine Stabilisation der Domänenstruktur zurückzuführen sein, die aus einer Verklammerung von Domänenwänden an Gitterdefekten oder aus Raumladungszonen an Korngrenzen und Grenzflächen resultiert. In diesem Zusammenhang spielt insbesondere die in den AFM- und HRTEM-Untersuchungen beobachtete kolumnare Kornstruktur eine Rolle. In den  $P(E)$ -Hysteresemessungen bei Raumtemperatur nimmt die maximal erreichbare Polarisation mit steigendem Zr-Gehalt ab. Dies entspricht der Beobachtung, dass sich der  $T_m$ -Wert, der für alle Zr-haltigen Proben unterhalb von Raumtemperatur liegt, mit zunehmendem Zr-Gehalt verringert. Je höher der Zr-Gehalt ist, desto größer wird die Temperaturdifferenz zwischen Raumtemperatur und  $T_m$  und desto stärker nähert sich die  $P(E)$ -Abhängigkeit dem paraelektrischen Verhalten an.

Aus Polarisationsmessungen mit unterschiedlichen Kontaktkonfigurationen und aus Leckstrommessungen, die ein diodenartiges Verhalten zeigen, geht hervor, dass die Restleitfähigkeit der Proben vor allem durch SCHOTTKY-Barrieren begrenzt wird, die an den Grenzflächen zwischen BZT-Schicht und der oberen wie auch der unteren Elektrode gebildet werden. Das beobachtete asymmetrische Verhalten resultiert aus den unterschiedlichen Grenzflächeneigenschaften, die sich aus den Elektrodenmaterialien und den verschiedenen Herstellungsbedingungen ergeben. Mit zunehmender Feldstärke steigt der Leckstrom oberhalb eines bestimmten Wertes stark an. Der Leckstromeinfluss vergrößert sich mit steigender Temperatur. In den Zr-haltigen Proben ist die Restleitfähigkeit geringer als in den reinen BT-Schichten.

Die zur Bestimmung des EKE verwendete indirekte Methode beruht auf der thermodynamischen Analyse von feld- und temperaturabhängigen Polarisationsmessungen. Es wurde anhand von Polarisationsmessungen an den hergestellten Kondensatorstrukturen gezeigt, dass aus extrinsischen Einflüssen wie Leckströmen und Randschichteffekten Deformationen der Hystereseschleifen resultieren können, die zu einer fehlerhaften Abschätzung des EKE führen. Die Proben sollten daher im gesamten untersuchten Temperaturbereich eine möglichst geringe Restleitfähigkeit aufweisen. Zudem sollten die für die Auswertung verwendeten  $P(E)$ -Schleifen idealerweise symmetrisch zum Koordinatenursprung sein. Dies kann durch die Verwendung einer Messkonfiguration erreicht werden, bei der zwei benachbarte Top-Elektroden kontaktiert werden.

Die untersuchten BZT-Proben weisen im Temperaturbereich zwischen  $-100\text{ °C}$  und  $150\text{ °C}$  einen schwachen Anstieg von  $|\Delta T|$  auf, in der Nähe ihres jeweiligen  $T_m$ -Werts zeigt sich kein lokales Maximum, wie es für entsprechende Massivproben charakteristisch ist. Unter den hergestellten Proben weist eine  $250\text{ nm}$  dicke in  $0,0375\text{ mbar}$  Sauerstoff deponierte B20ZT-Schicht mit SRO-Top-Elektroden den stärksten EKE auf. Für diese Probe zeigt sich bei Raumtemperatur für eine Feldänderung von  $|\Delta E| = 700\text{ kV cm}^{-1}$  ein  $|\Delta T|$ -Wert von  $0,8\text{ K}$ . Dies entspricht einer

isothermen Entropieänderung von  $|\Delta S| = 1,3 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$  und einer elektrokalischen Stärke von  $|\Delta T/\Delta E| = 0,011 \cdot 10^{-6} \text{ K m V}^{-1}$ . Diese elektrokalischen Eigenschaften sind vergleichbar mit anderen BT-basierten Dünnschichten, liegen aber deutlich unter den Werten, die für BZT-Massivmaterialproben gefunden wurden. Für die hier untersuchten BZT-Schichten resultieren die relativ geringen  $|\Delta T|$ -Werte und die Abwesenheit eines lokalen Maximums im  $|\Delta T|(T)$ -Verlauf wahrscheinlich aus dem diffusen Phasenübergangsverhalten und der mechanischen Verklammerung mit dem Substrat. Trotz aller Anstrengungen, die mit der indirekten Methode einhergehenden Fallstricke zu umgehen, konnte nicht abschließend geklärt werden, welchen Einfluss extrinsische Effekte und die Datenauswertung auf die ermittelten  $|\Delta T|(T)$ -Verläufe haben. Um dies weiter zu untersuchen, ist ein Vergleich zwischen indirekt und direkt ermittelten elektrokalischen Eigenschaften notwendig. Aus diesem Grund wurden verschiedene Ansätze verfolgt, die eine direkte Temperaturmessung an Dünnschichten erlauben.

Eine der zentralen Herausforderungen für die direkte Charakterisierung von Dünnschichten ist die schnelle Dissipation der durch den EKE in der Schicht induzierten Wärme in das Substrat. Eine lokale Entkopplung könnte den Wärmeaustausch verlangsamen und somit die Verwendung von direkten Messverfahren ermöglichen. Zur Realisierung von teilweise freitragenden Strukturen wurden BZT-Dünnschichten auf SRO- und STO-gepufferten Si-Substraten abgeschieden. Mit Hilfe von parallel zu einer  $\langle 100 \rangle$ -Richtung des Si-Kristalls orientierten Kanälen, die mit einem fokussierten Ionenstrahl präpariert wurden, konnte das Si-Substrat unterhalb des Schichtstapels durch selektives Ätzen mit einer KOH-Lösung lokal entfernt werden. Bei einer Unterätzung von einigen Mikrometern treten allerdings Risse in der BZT-Schicht auf, die zu einer mechanischen Instabilität des unterätzten Bereichs führen. Als Ursache für die Rissbildung sind Spannungen in der Schicht anzunehmen, die durch Risse abgebaut werden, sobald das Substrat die Schichtstruktur nicht mehr mechanisch stabilisiert. Die Versuche, freitragende BT-Schichten auf Si-Substraten herzustellen, wurden aus diesem Grund nicht fortgeführt, da eine direkte Charakterisierung dieser Proben nicht praktikabel erschien.

Eine direkte Charakterisierung von Dünnschichten auf den vorhandenen Substraten ist grundsätzlich möglich, wenn mit ausreichender Empfindlichkeit und Zeitauflösung gemessen wird. Dies wurde kürzlich in der Literatur mit einer elektrothermischen Testplattform demonstriert, bei der durch hochfrequentes periodisches Heizen und präzise Dünnschicht-Widerstandsthermometrie die pyroelektrischen und elektrokalischen Eigenschaften von  $\text{PbZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$ -Schichten direkt gemessen wurden <sup>[241]</sup>. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ausgehend von mit PLD abgeschiedenen SRO/BZT-Heterostrukturen eine vergleichbare mikrostrukturierte Testplattform hergestellt. Die Schichtarchitektur kann mittels Laserlithographie und Ionenätzen strukturiert werden. Durch eine MgO-Maskierung lässt sich SRO als

---

obere Elektrode lokal auf die ionengeätzten Strukturen abscheiden. Die resultierenden SRO/BZT/SRO-Kondensatorstrukturen lassen sich mit  $\text{SiO}_2$  passivieren. Damit kann oberhalb des aktiven Schichtstapels ein separater Pt-Schaltkreis deponiert werden. Erste Untersuchungen zeigen, dass die so hergestellten Proben grundsätzlich geeignet sind, um den EKE von BZT-Dünnschichten mit der von Pandya et al.<sup>[241]</sup> demonstrierten Messmethode direkt zu charakterisieren. Detaillierte Messungen konnten aber aus zeitlichen Gründen im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht realisiert werden.



# Anhang

**Tab. A-1:** Elektrokalorische Eigenschaften ausgewählter BaTiO<sub>3</sub>-basierter Materialien.

Material	Form	$T /$ (°C)	$\Delta T /$ (K)	$\Delta E /$ (kV cm <sup>-1</sup> )	$\Delta T / \Delta E /$ (10 <sup>-6</sup> K m V <sup>-1</sup> )	Methode	Referenz
BaTiO <sub>3</sub>	Einkristall	129	0,7	12	0,58	Direkt	[15]
BaTiO <sub>3</sub>	Keramikvielschicht- Chipkondensator	60	7,1	800	0,09	Direkt	[17]
BaTiO <sub>3</sub>	Dünnschicht	97	0,75	217	0,03	Indirekt	[112]
BaZr <sub>0,12</sub> Ti <sub>0,88</sub> O <sub>3</sub> / BaZr <sub>0,2</sub> Ti <sub>0,8</sub> O <sub>3</sub>	Keramik	33 80	0,34 0,54	20	0,17 0,27	Direkt	[71]
BaZr <sub>0,2</sub> Ti <sub>0,8</sub> O <sub>3</sub>	Schicht (100 µm)	35	4,5	145	0,31	Direkt	[20]
BaZr <sub>0,2</sub> Ti <sub>0,8</sub> O <sub>3</sub>	Schicht (12 µm)	40	4,9	97	0,5	Direkt	[120]
BaHf <sub>0,11</sub> Ti <sub>0,89</sub> O <sub>3</sub> / BaHf <sub>0,17</sub> Ti <sub>0,83</sub> O <sub>3</sub>	Keramik	70 40	0,35 0,32	10	0,35 0,32	Direkt	[245]
BaSn <sub>0,12</sub> Ti <sub>0,88</sub> O <sub>3</sub>	Keramik	52	0,45	20	0,225	Indirekt	[246]
BaTi <sub>0,9</sub> Sn <sub>0,1</sub> O <sub>3</sub>	Keramik	28	0,61	20	0,31	Indirekt	[247]
Ba <sub>0,3</sub> Sr <sub>0,7</sub> TiO <sub>3</sub>	Dünnschicht	25	1,6	509	0,03	Indirekt	[228]
Ba <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> TiO <sub>3</sub> ( <i>x</i> -Gradient)	Dünnschicht	17	3,2	350	0,09	Indirekt	[231]
Ba <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> TiO <sub>3</sub>	Nanowürfel Dünnschicht	43	9,1	1000	0,09	Indirekt	[248]
0,65Ba(Zr <sub>0,2</sub> Ti <sub>0,8</sub> )O <sub>3</sub> - 0,35(Ba <sub>0,7</sub> Ca <sub>0,3</sub> )TiO <sub>3</sub>	Keramik	65	0,33	20	0,65	Direkt	[86]
0,45Ba(Zr <sub>0,2</sub> Ti <sub>0,8</sub> )O <sub>3</sub> - 0,55(Ba <sub>0,7</sub> Ca <sub>0,3</sub> )TiO <sub>3</sub>	Einkristall	131	0,46	12	0,38	Indirekt	[249]
0,6Ba(Zr <sub>0,2</sub> Ti <sub>0,8</sub> )O <sub>3</sub> - 0,4(Ba <sub>0,7</sub> Ca <sub>0,3</sub> )TiO <sub>3</sub>	Keramik	125	0,58	28	0,21	Indirekt	[250]
Ba <sub>0,94</sub> Ca <sub>0,06</sub> Ti <sub>0,875</sub> Sn <sub>0,125</sub> O <sub>3</sub>	Keramik	25	0,24	6	0,4	Indirekt	[251]
Ba(Zr <sub>0,1</sub> Ti <sub>0,9</sub> ) <sub>0,95</sub> Sn <sub>0,05</sub> O <sub>3</sub>	Keramik	25	0,2	8,7	0,23	Indirekt	[252]

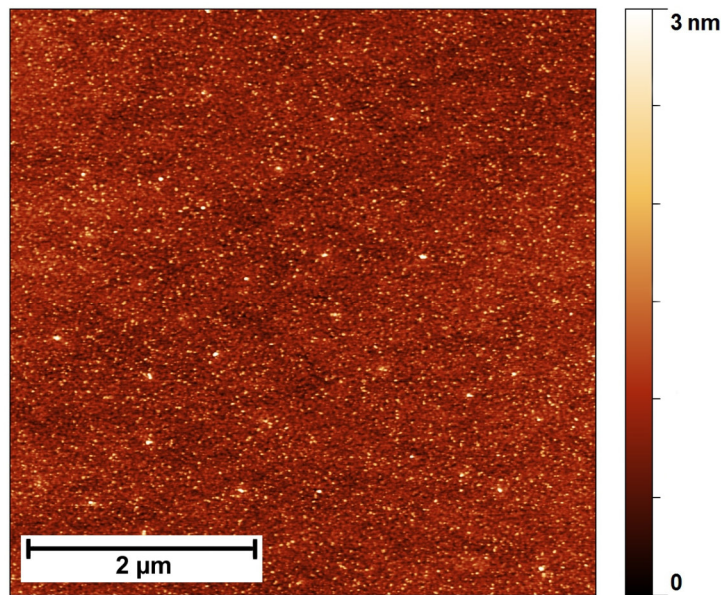


Abb. A-2: AFM-Aufnahme der Oberfläche einer 25 nm dicken SRO-Schicht.

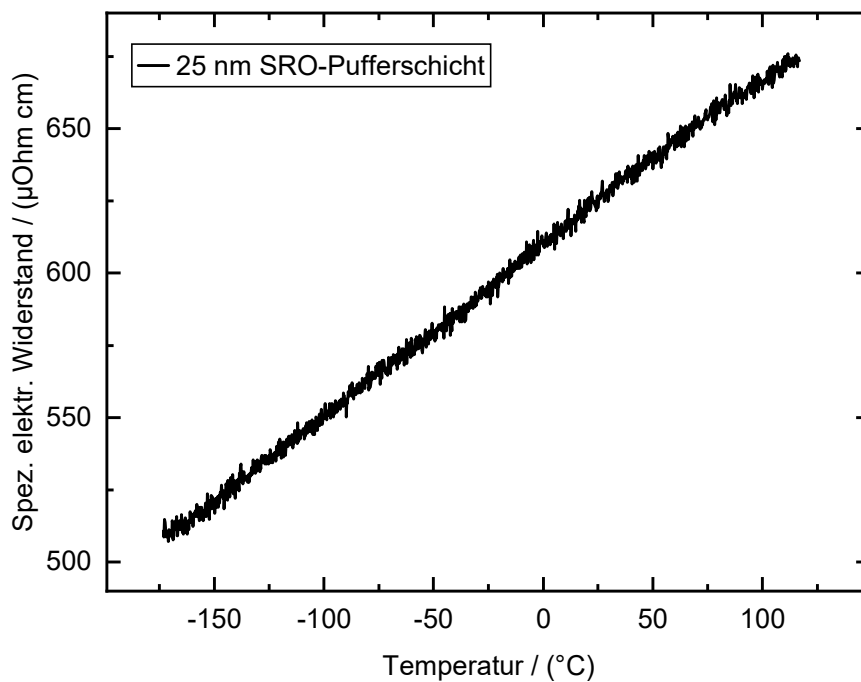
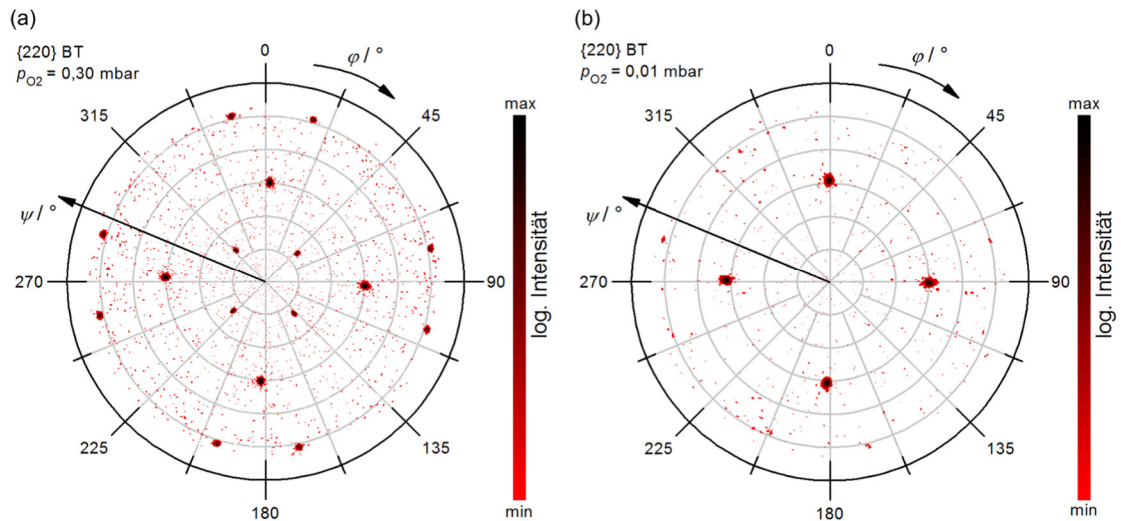
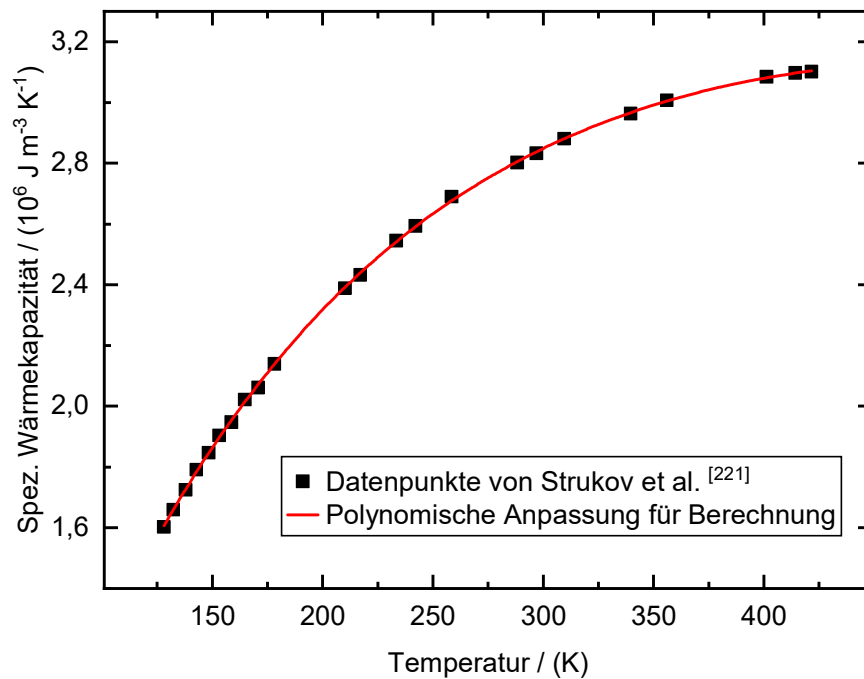


Abb. A-3: Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes einer 25 nm dicken SRO-Schicht. Der Widerstand wurde von Stefan Schwabe mit der VAN-DER-PAUW-Methode an einem *Physical Properties Measurement System* der Firma *Quantum Design Inc.* im IFW Dresden gemessen. Die Messung erfolgte während des Aufheizens der Probe mit einer Rate von 2 K/min.



**Abb. A-4:** {220}-Polfiguren von 250 nm dicken BT-Schichten, die in (a)  $p_{O_2} = 0,3$  mbar und (b)  $p_{O_2} = 0,01$  mbar abgeschieden wurden <sup>[126]</sup>. (Beschreibung siehe Abschnitt 4.1.1,  $T_{Dep} = 800$  °C,  $w = 1$  J/cm<sup>2</sup>,  $f_{Dep} = 5$  Hz)



**Abb. A-5:** Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität. Die polynomische Anpassung, die zur Berechnung der adiabatischen Temperaturänderung gemäß Gleichung (4) für die hier untersuchten BZT-Schichten verwendet wurde, basiert auf Datenpunkten, die von Strukov et al. <sup>[221]</sup> an einer 1100 nm dicken polykristallinen BT-Schicht gemessen wurden (siehe Diskussion in Abschnitt 4.3.2).





---

## Literaturverzeichnis

- [1] Solomon, S. ; Qin, D. ; Manning, M. ; Averyt, K. ; Marquis, M. ; Tignor, M.: *Climate change 2007 - the physical science basis: Working group I contribution to the fourth assessment report of the IPCC*. Bd. 4 : Cambridge university press, 2007 — ISBN 0-521-70596-7
- [2] Köhler, P. ; Bintanja, R. ; Fischer, H. ; Joos, F. ; Knutti, R. ; Lohmann, G. ; Masson-Delmotte, V.: What caused Earth's temperature variations during the last 800,000 years? Data-based evidence on radiative forcing and constraints on climate sensitivity. In: *Quaternary Science Reviews* Bd. 29 (2010), Nr. 1–2, S. 129–145
- [3] Huber, M. ; Knutti, R.: Anthropogenic and natural warming inferred from changes in Earth's energy balance. In: *Nature Geoscience* Bd. 5 (2011), S. 31
- [4] Morlet, V. ; Coulomb, D. ; Dupont, J. L.: *The impact of the refrigeration sector on climate change, 35th Informatory Note on refrigeration technologies.* : International Institute of Refrigeration, 2017
- [5] Isaac, M. ; van Vuuren, D. P.: Modeling global residential sector energy demand for heating and air conditioning in the context of climate change. In: *Energy Policy* Bd. 37 (2009), Nr. 2, S. 507–521
- [6] Correia, T. ; Zhang, Q. (Hrsg.): *Electrocaloric Materials, Engineering Materials*. Bd. 34 : Springer Berlin Heidelberg, 2014 — ISBN 978-3-642-40263-0
- [7] Zimm, C. ; Jastrab, A. ; Sternberg, A. ; Pecharsky, V. ; Gschneidner, K. ; Osborne, M. ; Anderson, I.: Description and performance of a near-room temperature magnetic refrigerator. In: *Advances in cryogenic engineering* : Springer, 1998, S. 1759–1766
- [8] Pakhomov, O. V. ; Karmanenko, S. F. ; Semenov, A. A. ; Starkov, A. S. ; Es'kov, A. V.: Thermodynamic estimation of cooling efficiency using an electrocaloric solid-state line. In: *Technical Physics* Bd. 55 (2010), Nr. 8, S. 1155–1160
- [9] Moya, X. ; Kar-Narayan, S. ; Mathur, N. D.: Caloric materials near ferroic phase transitions. In: *Nature Materials* Bd. 13 (2014), Nr. 5, S. 439–450
- [10] Scott, J. F.: Electrocaloric Materials. In: *Annual Review of Materials Research* Bd. 41 (2011), Nr. 1, S. 229–240
- [11] Fähler, S. ; Rößler, U. K. ; Kastner, O. ; Eckert, J. ; Eggeler, G. ; Emmerich, H. ; Entel, P. ; Müller, S. ; u. a.: Caloric Effects in Ferroic Materials: New Concepts for Cooling. In: *Advanced Engineering Materials* Bd. 14 (2012), Nr. 1–2, S. 10–19
- [12] Mischenko, A. S. ; Zhang, Q. ; Scott, J. F. ; Whatmore, R. W. ; Mathur, N. D.: Giant Electrocaloric Effect in Thin-Film  $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ . In: *Science* Bd. 311 (2006), Nr. 5765, S. 1270–1271

- [13] Neese, B. ; Chu, B. ; Lu, S.-G. ; Wang, Y. ; Furman, E. ; Zhang, Q. M.: Large Electrocaloric Effect in Ferroelectric Polymers Near Room Temperature. In: *Science* Bd. 321 (2008), Nr. 5890, S. 821–823
- [14] Panda, P. K.: Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials. In: *Journal of Materials Science* Bd. 44 (2009), Nr. 19, S. 5049–5062
- [15] Moya, X. ; Stern-Taulats, E. ; Crossley, S. ; González-Alonso, D. ; Kar-Narayan, S. ; Planes, A. ; Mañosa, L. ; Mathur, N. D.: Giant Electrocaloric Strength in Single-Crystal BaTiO<sub>3</sub>. In: *Advanced Materials* Bd. 25 (2013), Nr. 9, S. 1360–1365
- [16] Bai, Yang ; Han, Xi ; Zheng, Xiu-Cheng ; Qiao, Lijie: Both High Reliability and Giant Electrocaloric Strength in BaTiO<sub>3</sub> Ceramics. In: *Scientific Reports* Bd. 3 (2013), S. 2895
- [17] Bai, Y. ; Zheng, G.-P. ; Ding, K. ; Qiao, L. ; Shi, S.-Q. ; Guo, D.: The giant electrocaloric effect and high effective cooling power near room temperature for BaTiO<sub>3</sub> thick film. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 110 (2011), Nr. 9, S. 094103
- [18] Moya, X. ; Kar-Narayan, S. ; Mathur, N. D.: Caloric materials near ferroic phase transitions. In: *Nature Materials* Bd. 13 (2014), Nr. 5, S. 439–450
- [19] Valant, M.: Electrocaloric materials for future solid-state refrigeration technologies. In: *Progress in Materials Science* Bd. 57 (2012), Nr. 6, S. 980–1009
- [20] Qian, X.-S. ; Ye, H.-J. ; Zhang, Y.-T. ; Gu, H. ; Li, X. ; Randall, C. A. ; Zhang, Q. M.: Giant Electrocaloric Response Over A Broad Temperature Range in Modified BaTiO<sub>3</sub> Ceramics. In: *Advanced Functional Materials* Bd. 24 (2014), Nr. 9, S. 1300–1305
- [21] Maiti, T. ; Guo, R. ; Bhalla, A. S.: Structure-property phase diagram of BaZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> system. In: *Journal of the American Ceramic Society* Bd. 91 (2008), Nr. 6, S. 1769–1780
- [22] Liu, Y. ; Scott, J. F. ; Dkhil, B.: Direct and indirect measurements on electrocaloric effect: Recent developments and perspectives. In: *Applied Physics Reviews* Bd. 3 (2016), Nr. 3, S. 031102
- [23] Kobeko, P. ; Kurtschatov, J.: Dielektrische Eigenschaften der Seignettesalzkristalle. In: *Zeitschrift für Physik* Bd. 66 (1930), S. 192–205
- [24] Kar-Narayan, S. ; Crossley, S. ; Moya, X. ; Kovacova, V. ; Abergel, J. ; Bontempi, A. ; Baier, N. ; Defay, E. ; u. a.: Direct electrocaloric measurements of a multilayer capacitor using scanning thermal microscopy and infra-red imaging. In: *Applied Physics Letters* Bd. 102 (2013), Nr. 3, S. 032903
- [25] Grünebohm, A. ; Ma, Y.-B. ; Marathe, M. ; Xu, B.-X. ; Albe, K. ; Kalcher, C. ; Meyer, K.-C. ; Shvartsman, V. V. ; u. a.: Origins of the Inverse Electrocaloric Effect. In: *Energy Technology* Bd. 6 (2018), Nr. 8, S. 1491–1511
- [26] Pirc, R. ; Rožič, B. ; Koruza, J. ; Malič, B. ; Kutnjak, Z.: Negative electrocaloric effect in antiferroelectric PbZrO<sub>3</sub>. In: *EPL (Europhysics Letters)* Bd. 107 (2014), Nr. 1, S. 17002

- 
- [27] Pirc, R ; Rožič, B ; Koruza, J ; Cordoyiannis, G ; Malič, B ; Kutnjak, Z: Anomalous dielectric and thermal properties of Ba-doped PbZrO<sub>3</sub> ceramics. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* Bd. 27 (2015), Nr. 45, S. 455902
- [28] Geng, W. ; Liu, Y. ; Meng, X. ; Bellaiche, L. ; Scott, J. F. ; Dkhil, B. ; Jiang, A.: Giant Negative Electrocaloric Effect in Antiferroelectric La-Doped Pb(ZrTi)O<sub>3</sub> Thin Films Near Room Temperature. In: *Advanced Materials* Bd. 27 (2015), Nr. 20, S. 3165–3169
- [29] Peräntie, J. ; Hagberg, J. ; Uusimäki, A. ; Jantunen, H.: Electric-field-induced dielectric and temperature changes in a (011)-oriented PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> single crystal. In: *Physical Review B* Bd. 82 (2010), Nr. 13, S. 134119
- [30] Le Goupil, F. ; Berenov, A. ; Axelsson, A.-K. ; Valant, M. ; Alford, N. M.: Direct and indirect electrocaloric measurements on ⟨001⟩-PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>-30PbTiO<sub>3</sub> single crystals. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 111 (2012), Nr. 12, S. 124109
- [31] Alpay, S. P. ; Mantese, J. ; Trolier-McKinstry, S. ; Zhang, Q. ; Whatmore, R. W.: Next-generation electrocaloric and pyroelectric materials for solid-state electrothermal energy interconversion. In: *MRS Bulletin* Bd. 39 (2014), Nr. 12, S. 1099–1111
- [32] Damjanovic, D.: Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. In: *Reports on Progress in Physics* Bd. 61 (1998), Nr. 9, S. 1267
- [33] Martin, H.-J.: *Die Ferroelektrika / mit 22 Tab.* : AkadVerl-Ges, 1964
- [34] Cao, W.: Ferroelectrics: The strain limits on switching. In: *Nature Materials* Bd. 4 (2005), Nr. 10, S. 727–728
- [35] Moulson, A. J. ; Herbert, J. M.: *Electroceramics: Materials, Properties, Applications* : Wiley, 2003 — ISBN 978-0-470-86497-5
- [36] Arlt, G.: The influence of microstructure on the properties of ferroelectric ceramics. In: *Ferroelectrics* Bd. 104 (1990), Nr. 1, S. 217–227
- [37] Tagantsev, A. K. ; Sherman, V. O. ; Astafiev, K. F. ; Venkatesh, J. ; Setter, N.: Ferroelectric materials for microwave tunable applications. In: *Journal of Electroceramics* Bd. 11 (2003), Nr. 1–2, S. 5–66
- [38] Damodaran, A. R. ; Breckenfeld, E. ; Chen, Z. ; Lee, S. ; Martin, L. W.: Enhancement of Ferroelectric Curie Temperature in BaTiO<sub>3</sub> Films via Strain-Induced Defect Dipole Alignment. In: *Advanced Materials* Bd. 26 (2014), Nr. 36, S. 6341–6347
- [39] Arlt, G. ; Neumann, H.: Internal bias in ferroelectric ceramics: Origin and time dependence. In: *Ferroelectrics* Bd. 87 (1988), Nr. 1, S. 109–120
- [40] Carl, K. ; Hardtl, K. H.: Electrical after-effects in Pb(Ti, Zr)O<sub>3</sub> ceramics. In: *Ferroelectrics* Bd. 17 (1977), Nr. 1, S. 473–486

- [41] Schenk, T. ; Yurchuk, E. ; Mueller, S. ; Schroeder, U. ; Starschich, S. ; Böttger, U. ; Mikolajick, T.: About the deformation of ferroelectric hystereses. In: *Applied Physics Reviews* Bd. 1 (2014), Nr. 4, S. 041103
- [42] Trithaveesak, O.: *Ferroelektrische Eigenschaften von Kondensatoren mit epitaktischen BaTiO<sub>3</sub>-Dünnschichten*, RWTH Aachen, Dissertation, 2004
- [43] Grossmann, M. ; Lohse, O. ; Bolten, D. ; Boettger, U. ; Schneller, T. ; Waser, R.: The interface screening model as origin of imprint in PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> thin films. I. Dopant, illumination, and bias dependence. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 92 (2002), Nr. 5, S. 2680–2687
- [44] Dawber, M. ; Rabe, K. M. ; Scott, J. F.: Physics of thin-film ferroelectric oxides. In: *Reviews of modern physics* Bd. 77 (2005), Nr. 4, S. 1083
- [45] Smolenskii, G. A. ; Isupov, V. A. ; Agranovskaya, A. I. ; Popov, S. N.: Ferroelectrics with diffuse phase transitions. In: *Soviet Physics-solid state* Bd. 2 (1961), Nr. 11, S. 2584–2594
- [46] Smolenskii, G. A. ; Isupov, V. A.: Segnetoelektricheskie svoistva tverdykh rastvorov stanata bariya v titanate bariya. In: *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki* Bd. 24 (1954), Nr. 8, S. 1375–1386
- [47] Cross, L. E.: Relaxor ferroelectrics. In: *Ferroelectrics* Bd. 76 (1987), Nr. 1, S. 241–267
- [48] Cross, L. E.: Relaxorferroelectrics: An overview. In: *Ferroelectrics* Bd. 151 (1994), Nr. 1, S. 305–320
- [49] Samara, G. A.: The relaxational properties of compositionally disordered ABO<sub>3</sub> perovskites. In: *Journal of Physics: condensed matter* Bd. 15 (2003), Nr. 9, S. R367
- [50] Heywang, W.: *Piezoelectricity / evolution and future of a technology* : Springer, 2008 — ISBN 3-540-68680-0
- [51] Bokov, A. A. ; Ye, Z.-G.: Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure. In: *Journal of Materials Science* Bd. 41 (2006), Nr. 1, S. 31–52
- [52] Cowley, R. A. ; Gvasaliya, S. N. ; Lushnikov, S. G. ; Roessli, B. ; Rotaru, G. M.: Relaxing with relaxors: a review of relaxor ferroelectrics. In: *Advances in Physics* Bd. 60 (2011), Nr. 2, S. 229–327
- [53] Bokov, A. A. ; Ye, Z.-G.: Dielectric Relaxation II Relaxor Ferroelectrics. In: *Journal of Advanced Dielectrics* Bd. 02 (2012), Nr. 02, S. 1241010
- [54] Kleemann, W.: Random fields in relaxor ferroelectrics - a jubilee review. In: *Journal of Advanced Dielectrics* Bd. 02 (2012), Nr. 02, S. 1241001
- [55] Shvartsman, V. V. ; Lupascu, D. C.: Lead-Free Relaxor Ferroelectrics. In: *Journal of the American Ceramic Society* Bd. 95 (2012), Nr. 1, S. 1–26

- 
- [56] Ahn, C. W. ; Hong, C.-H. ; Choi, B.-Y. ; Kim, H.-P. ; Han, H.-S. ; Hwang, Y. ; Jo, W. ; Wang, K. ; u. a.: A brief review on relaxor ferroelectrics and selected issues in lead-free relaxors. In: *Journal of the Korean Physical Society* Bd. 68 (2016), Nr. 12, S. 1481–1494
- [57] Westphal, V. ; Kleemann, W. ; Glinchuk, M. D.: Diffuse phase transitions and random-field-induced domain states of the „relaxor“ ferroelectric  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ . In: *Physical Review Letters* Bd. 68 (1992), Nr. 6, S. 847–850
- [58] Kutnjak, Z. ; Vodopivec, B. ; Blinc, R.: Anisotropy of electric field freezing of the relaxor ferroelectric  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ . In: *Physical Review B* Bd. 77 (2008), Nr. 5, S. 054102
- [59] Marathe, M. ; Grünebohm, A. ; Nishimatsu, T. ; Entel, P. ; Ederer, C.: First-principles-based calculation of the electrocaloric effect in  $\text{BaTiO}_3$ : A comparison of direct and indirect methods. In: *Physical Review B* Bd. 93 (2016), Nr. 5, S. 054110
- [60] Rose, M. C. ; Cohen, R. E.: Giant Electrocaloric Effect Around  $T_c$ . In: *Physical Review Letters* Bd. 109 (2012), Nr. 18, S. 187604
- [61] Xu, L. ; Kumar, P. ; Buldyrev, S. V. ; Chen, S.-H. ; Poole, P. H. ; Sciortino, F. ; Stanley, H. E.: Relation between the Widom line and the dynamic crossover in systems with a liquid–liquid phase transition. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* Bd. 102 (2005), Nr. 46, S. 16558–16562
- [62] Novak, N. ; Pirc, R. ; Kutnjak, Z.: Impact of critical point on piezoelectric and electrocaloric response in barium titanate. In: *Physical Review B* Bd. 87 (2013), Nr. 10, S. 104102
- [63] Kutnjak, Z. ; Blinc, R. ; Ishibashi, Y.: Electric field induced critical points and polarization rotations in relaxor ferroelectrics. In: *Physical Review B* Bd. 76 (2007), Nr. 10, S. 104102
- [64] Waser, R. ; Klee, M.: Theory of conduction and breakdown in perovskite thin films. In: *Integrated Ferroelectrics* Bd. 2 (1992), Nr. 1–4, S. 23–40
- [65] Okano, M. ; Sawamura, D. ; Watanabe, Y.: Electrode Metal Dependence of Leakage Current Characteristics of Epitaxial  $\text{BaTiO}_3$  Films on p- and n-Type Electrodes. In: *Japanese Journal of Applied Physics* Bd. 37 (1998), Nr. 1–9B, S. 5101–5103
- [66] Sze, S. M. ; Ng, K. K.: *Physics of Semiconductor Devices* : John Wiley & Sons, 2006 — ISBN 978-0-470-06830-4
- [67] Lu, S. G. ; Rožič, B. ; Zhang, Q. M. ; Kutnjak, Z. ; Li, Xinyu ; Furman, E. ; Gorny, Lee J. ; Lin, Minren ; u. a.: Organic and inorganic relaxor ferroelectrics with giant electrocaloric effect. In: *Applied Physics Letters* Bd. 97 (2010), Nr. 16, S. 162904
- [68] Tong, T. ; Karthik, J. ; Martin, L. W. ; Cahill, D. G.: Secondary effects in wide frequency range measurements of the pyroelectric coefficient of  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  and  $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  epitaxial layers. In: *Physical Review B* Bd. 90 (2014), Nr. 15, S. 155423

- [69] Sebald, G. ; Seveyrat, L. ; Capsal, J.-F. ; Cottinet, P.-J. ; Guyomar, D.: Differential scanning calorimeter and infrared imaging for electrocaloric characterization of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene)terpolymer. In: *Applied Physics Letters* Bd. 101 (2012), Nr. 2, S. 022907
- [70] Kutnjak, Z. ; Rožič, B.: Indirect and Direct Measurements of the Electrocaloric Effect. In: Correia, T. ; Zhang, Q. (Hrsg.): *Electrocaloric Materials, Engineering Materials* : Springer Berlin Heidelberg, 2014 — ISBN 978-3-642-40263-0, S. 147–182
- [71] Sanlialp, M. ; Molin, C. ; Shvartsman, V. V. ; Gebhardt, S. ; Lupascu, D. C.: Modified Differential Scanning Calorimeter for Direct Electrocaloric Measurements. In: *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* Bd. 63 (2016), Nr. 10, S. 1690–1696
- [72] Jia, Y. ; Ju, Y. S.: Direct characterization of the electrocaloric effects in thin films supported on substrates. In: *Applied Physics Letters* Bd. 103 (2013), Nr. 4, S. 042903
- [73] Matsushita, Y. ; Nochida, A. ; Yoshimura, T. ; Fujimura, N.: Direct measurements of electrocaloric effect in ferroelectrics using thin-film thermocouples. In: *Japanese Journal of Applied Physics* Bd. 55 (2016), Nr. 10S, S. 10TB04
- [74] Crossley, S. ; Usui, T. ; Nair, B. ; Kar-Narayan, S. ; Moya, X. ; Hirose, S. ; Ando, A. ; Mathur, N. D.: Direct electrocaloric measurement of 0.9Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.1PbTiO<sub>3</sub> films using scanning thermal microscopy. In: *Applied Physics Letters* Bd. 108 (2016), Nr. 3, S. 032902
- [75] Kutnjak, Z. ; Rožič, B. ; Pirc, R.: Electrocaloric effect: theory, measurements, and applications. *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering*.
- [76] Wiseman G. G.: Electrocaloric effect in potassium dihydrogen phosphate. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* Bd. 16 (1969), Nr. 6, S. 588–593
- [77] Wiseman, G. G. ; Kuebler, J. K.: Electrocaloric Effect in Ferroelectric Rochelle Salt. In: *Physical Review* Bd. 131 (1963), Nr. 5, S. 2023–2027
- [78] Dunne, L. J. ; Valant, M. ; Manos, G. ; Axelsson, A.-K. ; Alford, N.: Microscopic theory of the electrocaloric effect in the paraelectric phase of potassium dihydrogen phosphate. In: *Applied Physics Letters* Bd. 93 (2008), Nr. 12, S. 122906
- [79] Qiu, J. H. ; Jiang, Q.: Misfit strain dependence of electrocaloric effect in epitaxial PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> thin films. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 103 (2008), Nr. 8, S. 084105
- [80] Zhang, X. ; Wang, J. B. ; Li, B. ; Zhong, X. L. ; Lou, X. J. ; Zhou, Y. C.: Sizable electrocaloric effect in a wide temperature range tuned by tensile misfit strain in BaTiO<sub>3</sub> thin films. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 109 (2011), Nr. 12, S. 126102
- [81] Marathe, M. ; Ederer, C.: Electrocaloric effect in BaTiO<sub>3</sub>: A first-principles-based study on the effect of misfit strain. In: *Applied Physics Letters* Bd. 104 (2014), Nr. 21, S. 212902

- 
- [82] Grünebohm, A. ; Marathe, M. ; Ederer, C.: Tuning the caloric response of BaTiO<sub>3</sub> by tensile epitaxial strain. In: *Europhysics Letters* Bd. 115 (2016), Nr. 4, S. 47002
- [83] Akcay, G. ; Alpay, S. P. ; Mantese, J. V. ; Rossetti, Jr., G. A.: Magnitude of the intrinsic electrocaloric effect in ferroelectric perovskite thin films at high electric fields. In: *Applied Physics Letters* Bd. 90 (2007), Nr. 25, S. 252909
- [84] Zhang, J. ; Alpay, S. P. ; Rossetti, G. A.: Influence of thermal stresses on the electrocaloric properties of ferroelectric films. In: *Applied Physics Letters* Bd. 98 (2011), Nr. 13, S. 132907
- [85] Lu, S. G. ; Rožič, B. ; Zhang, Q. M. ; Kutnjak, Z. ; Pirc, R. ; Lin, Minren ; Li, Xinyu ; Gorny, Lee: Comparison of directly and indirectly measured electrocaloric effect in relaxor ferroelectric polymers. In: *Applied Physics Letters* Bd. 97 (2010), Nr. 20, S. 202901
- [86] Sanlialp, M. ; Shvartsman, V. V. ; Acosta, M. ; Dkhil, B. ; Lupascu, D. C.: Strong electrocaloric effect in lead-free 0.65Ba(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub>-0.35(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub> ceramics obtained by direct measurements. In: *Applied Physics Letters* Bd. 106 (2015), Nr. 6, S. 062901
- [87] Sebald, G. ; Seveyrat, L. ; Guyomar, D. ; Lebrun, L. ; Guiffard, B. ; Pruvost, S.: Electrocaloric and pyroelectric properties of 0.75Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.25PbTiO<sub>3</sub> single crystals. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 100 (2006), Nr. 12, S. 124112
- [88] Correia, T. M. ; Kar-Narayan, S. ; Young, J. S. ; Scott, J. F. ; Mathur, N. D. ; Whatmore, R. W. ; Zhang, Q.: PST thin films for electrocaloric coolers. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* Bd. 44 (2011), Nr. 16, S. 165407
- [89] Young, J. S.: *Indirect measurement of the electrocaloric effect*. Cambridge, University of Cambridge, Ph.D. thesis, 2011
- [90] Novak, N. ; Kutnjak, Z. ; Pirc, R.: High-resolution electrocaloric and heat capacity measurements in barium titanate. In: *Europhysics Letters* Bd. 103 (2013), Nr. 4, S. 47001
- [91] Kar-Narayan, S. ; Mathur, N. D.: Direct and indirect electrocaloric measurements using multilayer capacitors. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* Bd. 43 (2010), Nr. 3, S. 032002
- [92] Moore, J. D. ; Skokov, K. P. ; Liu, J. ; Gutfleisch, O.: Procedure for numerical integration of the magnetocaloric effect. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 112 (2012), Nr. 6, S. 063920
- [93] Starkov, A. S. ; Pakhomov, O. V.: Influence of the dynamic polarization of a ferroelectric material on the magnitude of its electrocaloric response. In: *Technical Physics Letters* Bd. 36 (2010), Nr. 1, S. 1–3
- [94] Crossley, S. ; Mathur, N. D. ; Moya, X.: New developments in caloric materials for cooling applications. In: *AIP Advances* Bd. 5 (2015), Nr. 6, S. 067153

- [95] Lu, S.-G. ; Zhang, Q.: Electrocaloric Materials for Solid-State Refrigeration. In: *Advanced Materials* Bd. 21 (2009), Nr. 19, S. 1983–1987
- [96] Liu, Y. ; Scott, J. F. ; Dkhil, B.: Some strategies for improving caloric responses with ferroelectrics. In: *APL Materials* Bd. 4 (2016), Nr. 6, S. 064109
- [97] Liu, Z. K. ; Li, Xinyu ; Zhang, Q. M.: Maximizing the number of coexisting phases near invariant critical points for giant electrocaloric and electromechanical responses in ferroelectrics. In: *Applied Physics Letters* Bd. 101 (2012), Nr. 8, S. 082904
- [98] Le Goupil, F. ; Bennett, J. ; Axelsson, A.-K. ; Valant, M. ; Berenov, A. ; Bell, A. J. ; Comyn, T. P. ; Alford, N. M.: Electrocaloric enhancement near the morphotropic phase boundary in lead-free NBT-KBT ceramics. In: *Applied Physics Letters* Bd. 107 (2015), Nr. 17, S. 172903
- [99] Noheda, B. ; Cox, D. ; Shirane, G. ; Gao, J. ; Ye, Z.-G.: Phase diagram of the ferroelectric relaxor  $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ . In: *Physical Review B* Bd. 66 (2002), Nr. 5, S. 054104
- [100] Peräntie, J. ; Correia, T. ; Hagberg, J. ; Uusimäki, A.: Electrocaloric Effect in Relaxor Ferroelectric-Based Materials. In: Correia, T. ; Zhang, Q. (Hrsg.): *Electrocaloric Materials, Engineering Materials* : Springer Berlin Heidelberg, 2014 — ISBN 978-3-642-40263-0, S. 47–89
- [101] Agarwal, V. K. ; Srivastava, V. K.: Thickness dependence of breakdown field in thin films. In: *Thin Solid Films* Bd. 8 (1971), Nr. 5, S. 377–381
- [102] Forlani, F. ; Minnaja, N.: Thickness Influence in Breakdown Phenomena of Thin Dielectric Films. In: *physica status solidi (b)* Bd. 4 (1964), Nr. 2, S. 311–324
- [103] Neusel, C. ; Schneider, G. A.: Size-dependence of the dielectric breakdown strength from nano- to millimeter scale. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* Bd. 63 (2014), S. 201–213
- [104] Defay, E. ; Crossley, S. ; Kar-Narayan, S. ; Moya, X. ; Mathur, N. D.: The Electrocaloric Efficiency of Ceramic and Polymer Films. In: *Advanced Materials* Bd. 25 (2013), Nr. 24, S. 3337–3342
- [105] Guzmán-Verri, G. G. ; Littlewood, P. B.: Why is the electrocaloric effect so small in ferroelectrics? In: *APL Materials* Bd. 4 (2016), Nr. 6, S. 064106
- [106] Axelsson, A.-K. ; Valant, M. ; Le Goupil, F. ; Berenov, A. ; Alford, N.: Lead-Free and “Exotic” Electrocaloric Materials. In: Correia, T. ; Zhang, Q. (Hrsg.): *Electrocaloric Materials, Engineering Materials* : Springer Berlin Heidelberg, 2014 — ISBN 978-3-642-40263-0, S. 125–146
- [107] Akcay, G. ; Alpay, S. P. ; Rossetti, Jr., G. A. ; Scott, J. F.: Influence of mechanical boundary conditions on the electrocaloric properties of ferroelectric thin films. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 103 (2008), Nr. 2, S. 024104



- 
- [108] Cao, H.-X. ; Li, Z.-Y.: Electrocaloric effect in BaTiO<sub>3</sub> thin films. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 106 (2009), Nr. 9, S. 094104
- [109] Diéguez, O. ; Tinte, S. ; Antons, A. ; Bungaro, C. ; Neaton, J. B. ; Rabe, Karin M. ; Vanderbilt, D.: *Ab initio* study of the phase diagram of epitaxial BaTiO<sub>3</sub>. In: *Physical Review B* Bd. 69 (2004), Nr. 21, S. 212101
- [110] Grünebohm, A. ; Marathe, M. ; Ederer, C.: *Ab initio* phase diagram of BaTiO<sub>3</sub> under epitaxial strain revisited. In: *Applied Physics Letters* Bd. 107 (2015), Nr. 10, S. 102901
- [111] Marathe, M. ; Ederer, C.: Electrocaloric effect in BaTiO<sub>3</sub>: A first-principles-based study on the effect of misfit strain. In: *Applied Physics Letters* Bd. 104 (2014), Nr. 21, S. 212902
- [112] Wang, L. ; Wang, J. ; Li, B. ; Zhong, X. ; Wang, F. ; Song, H. ; Zeng, Y. ; Huang, D. ; u. a.: Enhanced room temperature electrocaloric effect in barium titanate thin films with diffuse phase transition Bd. 4 (2014), Nr. 42, S. 21826–21829
- [113] Simon, A. ; Ravez, J.: 30 - Lead-free relaxors. In: Ye, Z.-G. (Hrsg.): *Handbook of Advanced Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials* : Woodhead Publishing, 2008 — ISBN 978-1-84569-186-8, S. 896–929
- [114] Kutnjak, Z. ; Petzelt, J. ; Blinc, R.: The giant electromechanical response in ferroelectric relaxors as a critical phenomenon. In: *Nature* Bd. 441 (2006), Nr. 7096, S. 956–959
- [115] Hennings, D. ; Schnell, A. ; Simon, G.: Diffuse Ferroelectric Phase Transitions in Ba(Ti<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics. In: *Journal of the American Ceramic Society* Bd. 65 (1982), Nr. 11, S. 539–544
- [116] Dixit, A. ; Majumder, S. B. ; Dobal, P. S. ; Katiyar, R. S. ; Bhalla, A. S.: Phase transition studies of sol-gel deposited barium zirconate titanate thin films. In: *Thin Solid Films, Proceedings of the 30th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films*. Bd. 447–448 (2004), S. 284–288
- [117] Maiti, T. ; Guo, R. ; Bhalla, A. S.: The evolution of relaxor behavior in Ti<sup>4+</sup> doped BaZrO<sub>3</sub> ceramics. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 100 (2006), Nr. 11, S. 114109
- [118] Yu, Z. ; Guo, R. ; Bhalla, A. S.: Dielectric behavior of Ba(Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> single crystals. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 88 (2000), Nr. 1, S. 410–415
- [119] Jonker, G. H.: Capacitor Materials with High Permittivity. In: *Philips Tech. Rev.* Bd. 17 (1955), Nr. 5, S. 129–37
- [120] Ye, H.-J. ; Qian, X.-S. ; Jeong, D.-Y. ; Zhang, S. ; Zhou, Y. ; Shao, W.-Z. ; Zhen, L. ; Zhang, Q. M.: Giant electrocaloric effect in Ba(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub> thick film. In: *Applied Physics Letters* Bd. 105 (2014), Nr. 15, S. 152908

- [121] Martin, L.W. ; Chu, Y.-H. ; Ramesh, R.: Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films. In: *Materials Science and Engineering: R: Reports* Bd. 68 (2010), Nr. 4–6, S. 89–133
- [122] Engelmann, J.: *Herstellung und Charakterisierung von NbN/SmCo<sub>5</sub> Bilagen*. Dresden, TU Dresden, Diplomarbeit, 2009
- [123] Jones, C. W. ; Battle, P. D. ; Lightfoot, P. ; Harrison, W. T. A.: The structure of SrRuO<sub>3</sub> by time-of-flight neutron powder diffraction. In: *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* Bd. 45 (1989), Nr. 3, S. 365–367
- [124] Gausepohl, S. C. ; Lee, M. ; Char, K. ; Rao, R. A. ; Eom, C. B.: Magnetoresistance properties of thin films of the metallic oxide ferromagnet SrRuO<sub>3</sub>. In: *Physical Review B* Bd. 52 (1995), Nr. 5, S. 3459–3465
- [125] Karthik, J. ; Damodaran, A. R. ; Martin, L. W.: Epitaxial Ferroelectric Heterostructures Fabricated by Selective Area Epitaxy of SrRuO<sub>3</sub> Using an MgO Mask. In: *Advanced Materials* Bd. 24 (2012), Nr. 12, S. 1610–1615
- [126] Engelhardt, S.: *Strukturelle und ferroelektrische Eigenschaften von epitaktischen BaZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>-Schichten*. Dresden, TU Dresden, Diplomarbeit, 2015
- [127] Eom, C. B. ; Cava, R. J. ; Fleming, R. M. ; Phillips, J. M. ; vanDover, R. B. ; Marshall, J. H. ; Hsu, J. W. P. ; Krajewski, J. J. ; u. a.: Single-Crystal Epitaxial Thin Films of the Isotropic Metallic Oxides Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>RuO<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 1). In: *Science* Bd. 258 (1992), Nr. 5089, S. 1766
- [128] Klein, L. ; Dodge, J. S. ; Ahn, C. H. ; Reiner, J. W. ; Mieville, L. ; Geballe, T. H. ; Beasley, M. R. ; Kapitulnik, A.: Transport and magnetization in the badly metallic itinerant ferromagnet. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* Bd. 8 (1996), Nr. 48, S. 10111–10126
- [129] Koster, G. ; Klein, L. ; Siemons, W. ; Rijnders, G. ; Dodge, J. S. ; Eom, C.-B. ; Blank, D. H. A. ; Beasley, M. R.: Structure, physical properties, and applications of SrRuO<sub>3</sub> thin films. In: *Reviews of Modern Physics* Bd. 84 (2012), Nr. 1, S. 253–298
- [130] Streiffer, S. K. ; Basceri, C. ; Parker, C. B. ; Lash, S. E. ; Kingon, A. I.: Ferroelectricity in thin films: The dielectric response of fiber-textured (Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>)Ti<sub>1+y</sub>O<sub>3z</sub> thin films grown by chemical vapor deposition. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 86 (1999), Nr. 8, S. 4565–4575
- [131] Klein, Andreas: Interface Properties of Dielectric Oxides. In: *Journal of the American Ceramic Society* Bd. 99 (2016), Nr. 2, S. 369–387
- [132] Evans, J. T.: *Characterizing Ferroelectric Materials, Radiant Technologies, Inc.*, 2007
- [133] Crossley, S: *Electrocaloric materials and devices*. Cambridge, University of Cambridge, Dissertation, 2013

- 
- [134] Stolichnov, I. ; Tagantsev, A. ; Setter, N. ; Cross, J. S. ; Tsukada, M.: Control of leakage conduction of high-fatigue-endurance (Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> film ferroelectric capacitors with Pt/SrRuO<sub>3</sub> electrodes. In: *Applied Physics Letters* Bd. 75 (1999), Nr. 12, S. 1790–1792
- [135] Pintilie, L. ; Vrejoiu, I. ; Hesse, D. ; LeRhun, G. ; Alexe, M.: Ferroelectric polarization-leakage current relation in high quality epitaxial PbZrTiO<sub>3</sub> films. In: *Physical Review B* Bd. 75 (2007), Nr. 10, S. 104103
- [136] Liu, F.: *Photoresponse of Ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> Thin Films*. Barcelona, Universitat Autònoma de Barcelona, Dissertation, 2017
- [137] Liu, F. ; Fina, I. ; Gutiérrez, D. ; Radaelli, G. ; Bertacco, R. ; Fontcuberta, J.: Selecting Steady and Transient Photocurrent Response in BaTiO<sub>3</sub> Films. In: *Advanced Electronic Materials* Bd. 1 (2015), Nr. 9, S. 1500171
- [138] Mi, S. B. ; Jia, C. L. ; Heeg, T. ; Trithaveesak, O. ; Schubert, J. ; Urban, K.: Heterostructures of BaTiO<sub>3</sub> bilayer films grown on SrTiO<sub>3</sub> (0 0 1) under different oxygen pressures. In: *Journal of Crystal Growth* Bd. 283 (2005), Nr. 3–4, S. 425–430
- [139] Chen, A. P. ; Khatkhatay, F. ; Zhang, W. ; Jacob, C. ; Jiao, L. ; Wang, H.: Strong oxygen pressure dependence of ferroelectricity in BaTiO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> epitaxial heterostructures. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 114 (2013), Nr. 12, S. 124101
- [140] Hiltunen, J. ; Seneviratne, D. ; Tuller, H. L. ; Lappalainen, J. ; Lantto, V.: Crystallographic and dielectric properties of highly oriented BaTiO<sub>3</sub> films: Influence of oxygen pressure utilized during pulsed laser deposition. In: *Journal of Electroceramics* Bd. 22 (2009), Nr. 4, S. 395–404
- [141] Zhao, T. ; Chen, F. ; Lu, H. ; Yang, G. ; Chen, Z.: Thickness and oxygen pressure dependent structural characteristics of BaTiO<sub>3</sub> thin films grown by laser molecular beam epitaxy. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 87 (2000), Nr. 10, S. 7442–7447
- [142] Lee, J.-K. ; Hong, K.-S. ; Jang, J.-W.: Roles of Ba/Ti Ratios in the Dielectric Properties of BaTiO<sub>3</sub> Ceramics. In: *Journal of the American Ceramic Society* Bd. 84 (2001), Nr. 9, S. 2001–2006
- [143] Gonzalo, J. ; San Román, R. Gómez ; Perriere, J. ; Afonso, Carmen N. ; Casero, R. Pérez: Pressure effects during pulsed-laser deposition of barium titanate thin films. In: *Applied Physics A* Bd. 66 (1998), Nr. 5, S. 487–491
- [144] Schafranek, R. ; Payan, S. ; Maglione, M. ; Klein, A.: Barrier height at (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>/Pt interfaces studied by photoemission. In: *Physical Review B* Bd. 77 (2008), Nr. 19, S. 195310
- [145] Fahey, K. P. ; Clemens, B. M. ; Wills, L. A.: Nonorthogonal twinning in thin film oxide perovskites. In: *Applied Physics Letters* Bd. 67 (1995), Nr. 17, S. 2480
- [146] Jia, C. L. ; Urban, K.: Atomic-Resolution Measurement of Oxygen Concentration in Oxide Materials. In: *Science* Bd. 303 (2004), Nr. 5666, S. 2001–2004

- [147] Marssi, M. E. ; Marrec, F. Le ; Lukyanchuk, I. A. ; Karkut, M. G.: Ferroelectric transition in an epitaxial barium titanate thin film: Raman spectroscopy and x-ray diffraction study. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 94 (2003), Nr. 5, S. 3307–3312
- [148] Srikant, V. ; Tarsa, E. J. ; Clarke, D. R. ; Speck, J. S.: Crystallographic orientation of epitaxial BaTiO<sub>3</sub> films: The role of thermal-expansion mismatch with the substrate. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 77 (1995), Nr. 4, S. 1517–1522
- [149] Speck, J. S. ; Pompe, W.: Domain configurations due to multiple misfit relaxation mechanisms in epitaxial ferroelectric thin films. I. Theory. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 76 (1994), Nr. 1, S. 466–476
- [150] Zhu, Y. L. ; Zheng, S. J. ; Chen, D. ; Ma, X. L.: Microstructure tuning of epitaxial BaTiO<sub>3</sub> thin films grown using laser molecular-beam epitaxy by varying the oxygen pressure. In: *Thin Solid Films* Bd. 518 (2010), Nr. 14, S. 3669–3673
- [151] Chattopadhyay, S. ; Teren, A. R. ; Hwang, J. H. ; Mason, T. O. ; Wessels, B. W.: Diffuse Phase Transition in Epitaxial BaTiO<sub>3</sub> Thin Films. In: *Journal of Materials Research* Bd. 17 (2002), Nr. 3, S. 669–674
- [152] Zhang, J. ; Cui, D. ; Lu, H. ; Chen, Z. ; Zhou, Y. ; Li, L. ; Yang, G. ; Martin, S. ; u. a.: Structural Behavior of Thin BaTiO<sub>3</sub> Film Grown at Different Conditions by Pulsed Laser Deposition. In: *Japanese Journal of Applied Physics* Bd. 36 (1997), Nr. 1R, S. 276
- [153] Zhang, J. ; Cui, D. ; Zhou, Y. ; Li, L. ; Chen, Z. ; Szabadi, M. ; Hess, P.: Effect of oxygen pressure on the orientation, lattice parameters, and surface morphology of laser ablated BaTiO<sub>3</sub> thin films. In: *Thin Solid Films* Bd. 287 (1996), Nr. 1–2, S. 101–103
- [154] Lee, N. Y. ; Sekine, T. ; Ito, Y. ; Uchino, K.: Deposition Profile of RF-Magnetron-Sputtered BaTiO<sub>3</sub> Thin-Films. In: *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* Bd. 33 (1994), Nr. 3A, S. 1484–1488
- [155] Birkholz, M. ; Fewster, P. F. ; Birkholz, M.: High-Resolution X-ray Diffraction. In: *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KG, 2005 — ISBN 978-3-527-60759-4, S. 297–341
- [156] Beckers, L. ; Schubert, J. ; Zander, W. ; Ziesmann, J. ; Eckau, A. ; Leinenbach, P. ; Buchal, Ch.: Structural and optical characterization of epitaxial waveguiding BaTiO<sub>3</sub> thin films on MgO. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 83 (1998), Nr. 6, S. 3305–3310
- [157] Biegalski, M. D. ; Haeni, J. H. ; Trolier-McKinstry, S. E. ; Schlom, D. G. ; Brandle, C. D. ; Ven Graitis, A. J.: Thermal expansion of the new perovskite substrates DyScO<sub>3</sub> and GdScO<sub>3</sub>. In: *Journal of Materials Research* Bd. 20 (2005), Nr. 4, S. 952–958
- [158] Bland, J. A.: The Thermal Expansion Of Cubic Barium Titanate (BaTiO<sub>3</sub>) From 350 °C to 1050 °C. In: *Canadian Journal of Physics* Bd. 37 (1959), Nr. 4, S. 417–421
- [159] Touloukian, Y. S. ; Kirby, R. D. ; Taylor, R. E. ; Lee, T. Y. R.: *Thermophysical Properties of Matter, Vol. 13*. New York : Plenum, 1977

- 
- [160] Cook, W. R. ; Berlincourt, D. A. ; Scholz, F. J.: Thermal Expansion and Pyroelectricity in Lead Titanate Zirconate and Barium Titanate. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 34 (1963), Nr. 5, S. 1392–1398
- [161] He, Y.: Heat capacity, thermal conductivity, and thermal expansion of barium titanate-based ceramics. In: *Thermochimica Acta* Bd. 419 (2004), Nr. 1–2, S. 135–141
- [162] Radhika Rao, M. V. ; Umarji, A. M.: Thermal expansion studies on ferroelectric materials. In: *Bulletin of Materials Science* Bd. 20 (1997), Nr. 7, S. 1023–1028
- [163] Shebanov, L. A.: X-ray temperature study of crystallographic characteristics of Barium Titanate. In: *physica status solidi (a)* Bd. 65 (1981), Nr. 1, S. 321–325
- [164] Tyunina, M. ; Pacherova, O. ; Peräntie, J. ; Savinov, M. ; Jelinek, M. ; Jantunen, H. ; Dejneka, A.: Perovskite ferroelectric tuned by thermal strain. In: *Scientific Reports* Bd. 9 (2019), Nr. 1, S. 3677
- [165] Phillips, J. M.: Substrate selection for high-temperature superconducting thin films. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 79 (1996), Nr. 4, S. 1829–1848
- [166] Choi, M.-J. ; Lim, J.-R. ; Choi, J.-S. ; Eom, J.-H. ; Park, B.-J. ; Kim, K.-S. ; Kim, D. ; Yoon, S.-G.: Microstructural and electrical properties of lead-free  $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  (BZT–BCT) epitaxial films grown on Si (0 0 1) substrates. In: *Scripta Materialia* Bd. 108 (2015), S. 96–99
- [167] He, J. Q. ; Vasco, E. ; Jia, C. L. ; Dittmann, R. ; Wang, R. H.: Microstructure of epitaxial  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3/\text{SrRuO}_3$  bilayer films on  $\text{SrTiO}_3$  substrates. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 97 (2005), Nr. 10, S. 104907
- [168] He, J. ; Vasco, E. ; Dittmann, R. ; Wang, R.: Growth dynamics and strain relaxation mechanisms in  $\text{BaTiO}_3$  pulsed laser deposited on  $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ . In: *Physical Review B* Bd. 73 (2006), Nr. 12, S. 125413
- [169] Kato, K. ; Tanaka, K. ; Suzuki, K. ; Kayukawa, S.: Phase transition in bottom-up  $\text{BaTiO}_3$  films on Si. In: *Applied Physics Letters* Bd. 91 (2007), Nr. 17, S. 172907
- [170] Huang, H.-H. ; Chiu, H.-H. ; Wu, N.-C. ; Wang, M.-C.: Tetragonality and Properties of  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  Ceramics Determined Using the Rietveld Method. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* Bd. 39 (2008), Nr. 13, S. 3276–3282
- [171] Zhu, X. ; Chong, N. ; Chan, H. L.-W. ; Choy, C.-L. ; Wong, K.-H. ; Liu, Z. ; Ming, N.: Epitaxial growth and planar dielectric properties of compositionally graded  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  thin films prepared by pulsed-laser deposition. In: *Applied Physics Letters* Bd. 80 (2002), Nr. 18, S. 3376–3378
- [172] Onodera, A ; Kawamura, Y ; Okabe, T ; Terauchi, H: Specific heat in ferroelectric  $\text{BaTiO}_3$  epitaxial thin films. In: *Journal of the European Ceramic Society* Bd. 19 (1999), Nr. 6, S. 1477–1480

- [173] Li, C. ; Chen, Z. ; Cui, D. ; Zhou, Y. ; Lu, H. ; Dong, C. ; Wu, F. ; Chen, H.: Phase transition behavior of BaTiO<sub>3</sub> thin films using high-temperature x-ray diffraction. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 86 (1999), Nr. 8, S. 4555–4558
- [174] Bratkovsky, A. M. ; Levanyuk, A. P.: Smearing of phase transition due to a surface effect or a bulk inhomogeneity in ferroelectric nanostructures. In: *Physical Review Letters* Bd. 94 (2005), Nr. 10, S. 107601
- [175] Pertsev, N. A. ; Zembilgotov, A. G. ; Tagantsev, A. K.: Equilibrium states and phase transitions in epitaxial ferroelectric thin films. In: *Ferroelectrics* Bd. 223 (1999), Nr. 1, S. 79–90
- [176] Li, Y. L. ; Chen, L. Q.: Temperature-strain phase diagram for BaTiO<sub>3</sub> thin films. In: *Applied Physics Letters* Bd. 88 (2006), Nr. 7, S. 072905
- [177] Schlom, D. G. ; Chen, L.-Q. ; Eom, C.-B. ; Rabe, K. M. ; Streiffer, S. K. ; Triscone, J.-M.: Strain Tuning of Ferroelectric Thin Films. In: *Annual Review of Materials Research* Bd. 37 (2007), Nr. 1, S. 589–626
- [178] Yoneda, Y. ; Okabe, T. ; Sakaue, K. ; Terauchi, H. ; Kasatani, H. ; Deguchi, K.: Structural characterization of BaTiO<sub>3</sub> thin films grown by molecular beam epitaxy. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 83 (1998), Nr. 5, S. 2458–2461
- [179] Choi, K. J. ; Biegalski, M. ; Li, Y. L. ; Sharan, A. ; Schubert, J. ; Uecker, R. ; Reiche, P. ; Chen, Y. B. ; u. a.: Enhancement of ferroelectricity in strained BaTiO<sub>3</sub> thin films. In: *Science* Bd. 306 (2004), Nr. 5698, S. 1005–1009
- [180] Niu, G. ; Gautier, B. ; Yin, S. ; Saint-Girons, G. ; Lecoœur, P. ; Pillard, V. ; Hollinger, G. ; Vilquin, B.: Molecular beam epitaxy growth of BaTiO<sub>3</sub> thin films and crucial impact of oxygen content conditions on the electrical characteristics. In: *Thin Solid Films, Proceedings of the EMRS 2011 Spring Meeting Symposium D: Synthesis, Processing and Characterization of Nanoscale Multi Functional Oxide Films III*. Bd. 520 (2012), Nr. 14, S. 4595–4599
- [181] Shigetani, H. ; Kobayashi, K. ; Fujimoto, M. ; Sugimura, W. ; Matsui, Y. ; Tanaka, J.: BaTiO<sub>3</sub> thin films grown on SrTiO<sub>3</sub> substrates by a molecular-beam-epitaxy method using oxygen radicals. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 81 (1997), Nr. 2, S. 693–697
- [182] Terauchi, H. ; Watanabe, Y. ; Kasatani, H. ; Kamigaki, K. ; Yano, Y. ; Terashima, T. ; Bando, Y.: Structural Study of Epitaxial BaTiO<sub>3</sub> Crystals. In: *Journal of the Physical Society of Japan* Bd. 61 (1992), Nr. 7, S. 2194–2197
- [183] Fu, D. ; Fukamachi, K. ; Sakamoto, N. ; Wakiya, N. ; Suzuki, H. ; Itoh, M. ; Nishimatsu, T.: High-Tc BaTiO<sub>3</sub> ferroelectric films with frozen negative pressure states. In: *arXiv preprint arXiv:1102.4473* (2011)
- [184] Shimizu, T. ; Suwama, D. ; Taniguchi, H. ; Taniyama, T. ; Itoh, M.: Comparative study of phase transitions in BaTiO<sub>3</sub> thin films grown on (001)- and (110)-oriented SrTiO<sub>3</sub> substrate. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* Bd. 25 (2013), Nr. 13, S. 132001

- 
- [185] Catalan, G. ; Noheda, B. ; McAneney, J. ; Sinnamoni, L. J. ; Gregg, J. M.: Strain gradients in epitaxial ferroelectrics. In: *Phys. Rev. B* Bd. 72 (2005), Nr. 2, S. 020102
- [186] Huang, G.-F. ; Berger, S.: Combined effect of thickness and stress on ferroelectric behavior of thin BaTiO<sub>3</sub> films. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 93 (2003), Nr. 5, S. 2855–2860
- [187] Catalan, G. ; Corbett, M. H. ; Bowman, R. M. ; Gregg, J. M.: Effect of thermal expansion mismatch on the dielectric peak temperature of thin film relaxors. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 91 (2002), Nr. 4, S. 2295–2301
- [188] Stumpe, R. ; Wagner, D. ; Bäuerle, D.: Influence of bulk and interface properties on the electric transport in ABO<sub>3</sub> perovskites. In: *physica status solidi (a)* Bd. 75 (1983), Nr. 1, S. 143–154
- [189] Bidault, O. ; Goux, P. ; Kchikech, M. ; Belkaoumi, M. ; Maglione, M.: Space-charge relaxation in perovskites. In: *Physical Review B* Bd. 49 (1994), Nr. 12, S. 7868–7873
- [190] Bobnar, V. ; Filipič, C. ; Levstik, A. ; Kutnjak, Z.: High-temperature dielectric response of  $(1-x)0.9\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ : Does Burns temperature exist in ferroelectric relaxors? In: *Journal of Applied Physics* Bd. 107 (2010), Nr. 8, S. 084104
- [191] Tyunina, M. ; Plekh, M. ; Antonova, M. ; Kalvane, A.: Ferroelectric transitions in epitaxial Pb<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> films studied by dielectric analysis. In: *Physical Review B* Bd. 84 (2011), Nr. 22, S. 224105
- [192] Tyunina, M.: Size effects and dielectric behaviour in ferroelectric heterostructures. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* Bd. 18 (2006), Nr. 24, S. 5725–5738
- [193] Tyunina, M. ; Levoska, J.: Application of the interface capacitance model to thin-film relaxors and ferroelectrics. In: *Applied Physics Letters* Bd. 88 (2006), Nr. 26, S. 262904
- [194] Ang, C. ; Yu, Z. ; Cross, L. E.: Oxygen-vacancy-related low-frequency dielectric relaxation and electrical conduction in Bi:SrTiO<sub>3</sub>. In: *Phys. Rev. B* Bd. 62 (2000), Nr. 1, S. 228–236
- [195] Kang, B. S. ; Choi, S. K. ; Park, C. H.: Diffuse dielectric anomaly in perovskite-type ferroelectric oxides in the temperature range of 400–700°C. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 94 (2003), Nr. 3, S. 1904–1911
- [196] Trithaveesak, O. ; Schubert, J. ; Buchal, Ch: Ferroelectric properties of epitaxial BaTiO<sub>3</sub> thin films and heterostructures on different substrates. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 98 (2005), Nr. 11, S. 114101
- [197] Arlt, G. ; Hennings, D. ; De With, G.: Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics. In: *Journal of applied physics* Bd. 58 (1985), Nr. 4, S. 1619–1625
- [198] Waser, R.: Dielectric analysis of intergrated ceramic thin film capacitors. In: *Integrated Ferroelectrics* Bd. 15 (1997), Nr. 1–4, S. 39–51

- [199] Zhao, Z. ; Buscaglia, V. ; Viviani, M. ; Buscaglia, M. T. ; Mitoseriu, L. ; Testino, A. ; Nygren, M. ; Johnsson, M. ; u. a.: Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> ceramics. In: *Physical Review B* Bd. 70 (2004), Nr. 2, S. 024107
- [200] Vendik, O. G. ; Zubko, S. P.: Ferroelectric phase transition and maximum dielectric permittivity of displacement type ferroelectrics (Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>). In: *Journal of Applied Physics* Bd. 88 (2000), Nr. 9, S. 5343–5350
- [201] Lookman, A. ; Bowman, R. M. ; Gregg, J. M. ; Kut, J. ; Rios, S. ; Dawber, M. ; Ruediger, A. ; Scott, J. F.: Thickness independence of true phase transition temperatures in barium strontium titanate films. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 96 (2004), Nr. 1, S. 555–562
- [202] Plonka, R. ; Dittmann, R. ; Pertsev, N. A. ; Vasco, E. ; Waser, R.: Impact of the top-electrode material on the permittivity of single-crystalline Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub> thin films. In: *Applied Physics Letters* Bd. 86 (2005), Nr. 20, S. 202908
- [203] Correia, T. M. ; Young, J. S. ; Whatmore, R. W. ; Scott, J. F. ; Mathur, N. D. ; Zhang, Q.: Investigation of the electrocaloric effect in a PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> relaxor thin film. In: *Applied Physics Letters* Bd. 95 (2009), Nr. 18, S. 182904
- [204] Weber, U. ; Greuel, G. ; Boettger, U. ; Weber, S. ; Hennings, D. ; Waser, R.: Dielectric Properties of Ba(Zr,Ti)O<sub>3</sub>-Based Ferroelectrics for Capacitor Applications. In: *Journal of the American Ceramic Society* Bd. 84 (2001), Nr. 4, S. 759–766
- [205] Zhai, J. ; Yao, X. ; Shen, J. ; Zhang, L. ; Chen, H.: Structural and dielectric properties of BaZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> thin films prepared by the sol-gel process. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* Bd. 37 (2004), Nr. 5, S. 748
- [206] Kumar, M. ; Rani, S. ; Bhatnagar, M. C. ; Roy, S. C.: Structure, ferroelectric and gas sensing properties of sol-gel derived (Ba,Sr)(Ti,Zr)O<sub>3</sub> thin films. In: *Materials Chemistry and Physics* Bd. 107 (2008), Nr. 2–3, S. 399–403
- [207] Ma, Y.-B. ; Molin, C. ; Shvartsman, V. V. ; Gebhardt, S. ; Lupascu, D. C. ; Albe, K. ; Xu, B.-X.: State transition and electrocaloric effect of BaZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>: Simulation and experiment. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 121 (2017), Nr. 2, S. 024103
- [208] Jie, W. J. ; Zhu, J. ; Qin, W. F. ; Wei, X. H. ; Xiong, J. ; Zhang, Y. ; Bhalla, A. ; Li, Y. R.: Enhanced dielectric characteristics of preferential (1 1 1)-oriented BZT thin films by manganese doping. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* Bd. 40 (2007), Nr. 9, S. 2854
- [209] Doan, V. D. O. ; Lai, M. O. ; Lu, L.: Dependence of structure and properties of Ba(Zr<sub>0.25</sub>Ti<sub>0.75</sub>)O<sub>3</sub> thin films on temperature and post-annealing. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* Bd. 41 (2008), Nr. 20, S. 205408
- [210] Wang, X. W. ; Wang, X. ; Gong, W. J. ; Zhang, Y. Q. ; Zhu, Y. L. ; Wang, Z. J. ; Zhang, Z. D.: Microstructure and ferroelectric properties of epitaxial BaTiO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> (001) films grown by pulsed laser deposition under high oxygen pressure. In: *Thin Solid Films* Bd. 520 (2012), Nr. 7, S. 2785–2788



- 
- [211] Bai, Y. ; Zheng, G. ; Shi, S.: Direct measurement of giant electrocaloric effect in BaTiO<sub>3</sub> multilayer thick film structure beyond theoretical prediction. In: *Applied Physics Letters* Bd. 96 (2010), Nr. 19, S. 192902
- [212] Robels, U. ; Arlt, G.: Domain wall clamping in ferroelectrics by orientation of defects. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 73 (1993), Nr. 7, S. 3454–3460
- [213] Weyland, F. ; Bradeško, A. ; Ma, Y.-B. ; Koruza, J. ; Xu, B.-X. ; Albe, K. ; Rojac, T. ; Novak, N.: Impact of Polarization Dynamics and Charged Defects on the Electrocaloric Response of Ferroelectric Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Ceramics. In: *Energy Technology* Bd. 6 (2018), Nr. 8, S. 1519–1525
- [214] Lines, M. E. ; Glass, A. M.: *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* : OUP Oxford, 1977 — ISBN 978-0-19-850778-9
- [215] Shur, V. Y.: Fast polarization reversal process: evolution of ferroelectric domain structure in thin films. In: *Ferroelectric Thin Films: Synthesis and Basic Properties* Bd. 10 (1996), S. 153–192
- [216] Miller, R. C. ; Weinreich, G.: Mechanism for the Sidewise Motion of 180° Domain Walls in Barium Titanate. In: *Physical Review* Bd. 117 (1960), Nr. 6, S. 1460–1466
- [217] Stadler, H. L. ; Zachmanidis, P. J.: Temperature Dependence of 180° Domain Wall Velocity in BaTiO<sub>3</sub>. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 35 (1964), Nr. 10, S. 2895–2899
- [218] Ishibashi, Y.: A model of polarization reversal in ferroelectrics. In: *Journal of the Physical Society of Japan* Bd. 59 (1990), Nr. 11, S. 4148–4154
- [219] Hatta, I. ; Ikushima, A.: Temperature Dependence of the Heat Capacity in BaTiO<sub>3</sub>. In: *Journal of the Physical Society of Japan* Bd. 41 (1976), Nr. 2, S. 558–564
- [220] Hatta, Ichiro ; Ikushima, Akira J.: Studies on Phase Transitions by AC Calorimetry. In: *Japanese Journal of Applied Physics* Bd. 20 (1981), Nr. 11, S. 1995–2011
- [221] Strukov, B. A. ; Davitadze, S. T. ; Kravchun, S. N. ; Taraskin, S. A. ; Goltzman, M. ; Lemanov, V. V. ; Shulman, S. G.: Specific heat and heat conductivity of BaTiO<sub>3</sub> polycrystalline films in the thickness range 20–1100 nm. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* Bd. 15 (2003), Nr. 25, S. 4331
- [222] Hao, X. ; Zhao, Y. ; Zhang, Q.: Phase Structure Tuned Electrocaloric Effect and Pyroelectric Energy Harvesting Performance of (Pb<sub>0.97</sub>La<sub>0.03</sub>)(Zr,Sn,Ti)O<sub>3</sub> Antiferroelectric Thick Films. In: *The Journal of Physical Chemistry C* Bd. 119 (2015), Nr. 33, S. 18877–18885
- [223] Zhao, Y. ; Gao, H. ; Hao, X. ; Zhang, Q.: Orientation-dependent energy-storage performance and electrocaloric effect in PLZST antiferroelectric thick films. In: *Materials Research Bulletin* Bd. 84 (2016), S. 177–184

- [224] Gao, H. ; Hao, X. ; Zhang, Q. ; An, S. ; Kong, L. B.: Thickness-dependent electrocaloric effect of  $\text{Pb}_{0.82}\text{Ba}_{0.08}\text{La}_{0.1}(\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})\text{O}_3$  antiferroelectric thick films. In: *Journal of Alloys and Compounds* Bd. 690 (2017), S. 131–138
- [225] Saranya, D. ; Chaudhuri, A. R. ; Parui, J. ; Krupanidhi, S. B.: Electrocaloric effect of PMN-PT thin films near morphotropic phase boundary. In: *Bulletin of Materials Science* Bd. 32 (2009), Nr. 3, S. 259–262
- [226] Hagberg, J. ; Uusimäki, A. ; Jantunen, H.: Electrocaloric characteristics in reactive sintered  $0.87\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $0.13\text{PbTiO}_3$ . In: *Applied Physics Letters* Bd. 92 (2008), Nr. 13, S. 132909
- [227] Peräntie, J. ; Hagberg, J. ; Uusimäki, A. ; Jantunen, H.: Field-induced thermal response and irreversible phase transition enthalpy change in  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ . In: *Applied Physics Letters* Bd. 94 (2009), Nr. 10, S. 102903
- [228] Yamada, T. ; Matsuo, S. ; Kamo, T. ; Funakubo, H. ; Yoshino, M. ; Nagasaki, T.: Experimental study of effect of strain on electrocaloric effect in (001)-epitaxial  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  thin films. In: *Japanese Journal of Applied Physics* Bd. 56 (2017), Nr. 10S, S. 10PF15
- [229] Simmons, J. G.: Theory of metallic contacts on high resistivity solids (II) deep traps. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* Bd. 32 (1971), Nr. 11, S. 2581–2591
- [230] Brennan, C. J.: Defect chemistry model of the ferroelectricelectrode interface. In: *Integrated Ferroelectrics* Bd. 7 (1995), Nr. 1–4, S. 93–109
- [231] Liu, B. L. ; Wang, J. B. ; Zhong, X. L. ; Huang, K. ; Li, B. ; Wang, F. ; Xie, J. ; Zhou, Y. C.: Enhanced electrocaloric effect in a  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  compositionally graded film Bd. 4 (2014), Nr. 47, S. 24533–24537
- [232] Correia, T. M. ; Zhang, Q.: Thickness-dependent electrocaloric effect in mixed-phase  $\text{Pb}_{0.87}\text{Ba}_{0.1}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.6}\text{Sn}_{0.33}\text{Ti}_{0.07})\text{O}_3$  thin films. In: *Phil. Trans. R. Soc. A* Bd. 374 (2016), Nr. 2074, S. 20160056
- [233] Chen, H. ; Ren, T.-L. ; Wu, X.-M. ; Yang, Y. ; Liu, L.-T.: Giant electrocaloric effect in lead-free thin film of strontium bismuth tantalite. In: *Applied Physics Letters* Bd. 94 (2009), Nr. 18, S. 182902
- [234] Tong, T. ; Karthik, J. ; Mangalam, R. V. K. ; Martin, L. W. ; Cahill, D. G.: Reduction of the electrocaloric entropy change of ferroelectric  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  epitaxial layers due to an elastocaloric effect. In: *Physical Review B* Bd. 90 (2014), Nr. 9, S. 094116
- [235] Zhang, Y. ; Chen, Y. ; Mietschke, M. ; Zhang, L. ; Yuan, F. ; Abel, S. ; Hühne, R. ; Nielsch, K. ; u. a.: Monolithically Integrated Microelectromechanical Systems for On-Chip Strain Engineering of Quantum Dots. In: *Nano Letters* Bd. 16 (2016), Nr. 9, S. 5785–5791

- 
- [236] Abel, S. ; Stöferle, T. ; Marchiori, C. ; Rossel, C. ; Rossell, M. D. ; Erni, R. ; Caimi, D. ; Sousa, M. ; u. a.: A strong electro-optically active lead-free ferroelectric integrated on silicon. In: *Nature Communications* Bd. 4 (2013), S. 1671
- [237] Seidel, H. ; Csepregi, L. ; Heuberger, A. ; Baumgärtel, H.: Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions: I . Orientation Dependence and Behavior of Passivation Layers. In: *Journal of The Electrochemical Society* Bd. 137 (1990), Nr. 11, S. 3612–3626
- [238] Pace, M.: *KOH Si Etch Calculator*. URL <http://lelandstanfordjunior.com/KOH.html>. - abgerufen am 2017-08-25
- [239] Jamaludin, F. S. ; Mohd Sabri, M. F. ; Said, S. M.: Controlling parameters of focused ion beam (FIB) on high aspect ratio micro holes milling. In: *Microsystem Technologies* Bd. 19 (2013), Nr. 12, S. 1873–1888
- [240] Mietschke, M.: *Zusammenhang von Gefüge und ferroelektrischen Eigenschaften texturierter PMN-PT Dünnschichten*. Dresden, TU Dresden, Dissertation, 2017
- [241] Pandya, S. ; Wilbur, J. D. ; Bhatia, B. ; Damodaran, A. R. ; Monachon, C. ; Dasgupta, A. ; King, W. P. ; Dames, C. ; u. a.: Direct Measurement of Pyroelectric and Electrocaloric Effects in Thin Films. In: *Physical Review Applied* Bd. 7 (2017), Nr. 3, S. 034025
- [242] Cahill, D. G.: Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: the  $3\omega$  method. In: *Review of Scientific Instruments* Bd. 61 (1990), Nr. 2, S. 802–808
- [243] Cahill, D. G. ; Katiyar, M. ; Abelson, J. R.: Thermal conductivity of a-Si:H thin films. In: *Physical Review B* Bd. 50 (1994), Nr. 9, S. 6077–6081
- [244] Bachmann, J. ; Zierold, R. ; Chong, Y. T. ; Hauert, R. ; Sturm, C. ; Schmidt-Grund, R. ; Rheinländer, B. ; Grundmann, M. ; u. a.: A Practical, Self-Catalytic, Atomic Layer Deposition of Silicon Dioxide. In: *Angewandte Chemie International Edition* Bd. 47 (2008), Nr. 33, S. 6177–6179
- [245] Li, J. ; Zhang, D. ; Qin, S. ; Li, T. ; Wu, M. ; Wang, D. ; Bai, Y. ; Lou, X.: Large room-temperature electrocaloric effect in lead-free  $\text{BaHf}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  ceramics under low electric field. In: *Acta Materialia* Bd. 115 (2016), S. 58–67
- [246] Zhang, X. ; Wu, L. ; Gao, S. ; Liu, J. Q. ; Xu, B. ; Xia, Y. D. ; Yin, J. ; Liu, Z. G.: Large electrocaloric effect in  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$  ceramics over a broad temperature region. In: *AIP Advances* Bd. 5 (2015), Nr. 4, S. 047134
- [247] Luo, Z. ; Zhang, D. ; Liu, Y. ; Zhou, D. ; Yao, Y. ; Liu, C. ; Dkhil, B. ; Ren, X. ; u. a.: Enhanced electrocaloric effect in lead-free  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  ceramics near room temperature. In: *Applied Physics Letters* Bd. 105 (2014), Nr. 10, S. 102904
- [248] Su, R. ; Zhang, D. ; Liu, Y. ; Lu, J. ; Wang, Z. ; Li, L. ; Bian, J. ; Wu, M. ; u. a.: Novel lead-free ferroelectric film by ultra-small  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$  nanocubes assembled for a large electrocaloric effect Bd. 18 (2016), Nr. 42, S. 29033–29040

- [249] Singh, G. ; Bhaumik, I. ; Ganesamoorthy, S. ; Bhatt, R. ; Karnal, A. K. ; Tiwari, V. S. ; Gupta, P. K.: Electrocaloric effect in  $0.45\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3\text{-}0.55\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$  single crystal. In: *Applied Physics Letters* Bd. 102 (2013), Nr. 8, S. 082902
- [250] Zhou, Y. ; Lin, Q. ; Liu, W. ; Wang, D.: Compositional dependence of electrocaloric effect in lead-free  $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3\text{-}x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  ceramics. In: *RSC Advances* Bd. 6 (2016), Nr. 17, S. 14084–14089
- [251] Wang, X. ; Tian, F. ; Zhao, C. ; Wu, J. ; Liu, Y. ; Dkhil, B. ; Zhang, M. ; Gao, Z. ; u. a.: Giant electrocaloric effect in lead-free  $\text{Ba}_{0.94}\text{Ca}_{0.94}\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  ceramics with tunable Curie temperature. In: *Applied Physics Letters* Bd. 107 (2015), Nr. 25, S. 252905
- [252] Kaddoussi, H. ; Gagou, Y. ; Lahmar, A. ; Allouche, B. ; Dellis, J. L. ; Courty, M. ; Khemakhem, H. ; Marssi, M. El: Ferroelectric phase changes and electrocaloric effects in  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  ceramics solid solution. In: *Journal of Materials Science* Bd. 51 (2015), Nr. 7, S. 3454–3462

---

## Danksagung

Ich danke Prof. Dr. Kornelius Nielsch für die Gelegenheit, meine Dissertation am IFW Dresden anfertigen zu können, für seine Betreuung und die Begutachtung meiner Arbeit. Bei Prof. Dr. Kathrin Dörr möchte ich mich für ihr Interesse an meiner Dissertation und die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Ganz herzlich möchte ich mich bei meinem Betreuer Dr. Ruben Hühne für das entgegengebrachte Vertrauen, den wissenschaftlichen Freiraum sowie die vielen hilfreichen Anregungen und Diskussionen bedanken. Zudem danke ich ihm für die kritische Durchsicht des vorliegenden Manuskriptes.

Bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchte ich mich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Schwerpunktprogrammes SPP 1599 „Ferroic Cooling“ bedanken.

Dr. Sylvia Gebhardt und Dr. Christian Molin vom Fraunhofer IKTS Dresden gilt mein Dank für die Bereitstellung der PLD-Targets.

Ein großes Dankeschön geht an Tobias Lappan und Dr. Anett Förster für das kritische Lesen der vorliegenden Arbeit. Juliane Scheiter möchte ich für die Präparation zahlreicher FIB-Querschnitte danken. Michael Kühnel und Ulrike Besold danke ich für ihre Unterstützung bei den Arbeiten im Laserlabor.

Ein großer Dank gilt weiteren Kollegen, die auf unterschiedlichste Art und Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Ich danke in diesem Zusammenhang: Dr. Heiko Reith für die Hilfe im Mikrostrukturierungslabor, Dr. Steffen Oswald für die XPS-Analysen, Stefan Schwabe für die Matlab-Unterstützung und die Widerstandsmessungen, Sebastian Schneider für die TEM-Untersuchungen, Michaela Lammel sowie Kevin Geishendorf für die ALD-Schichten, Tina Sturm sowie Almut Pöhl für die TEM-Lamellen.

Ich danke auch vielen weiteren (ehemaligen) Kollegen: Dr. Sebastian Fähler, Dr. Michael Mietschke, Dr. Robert Niemann, Dr. Benjamin Schleicher, Dr. Stefan Richter, Dr. Javier Garcia Fernandez, Cindy Kupka, Vida Barati, Dr. Guodong Li, Bruno Magalhaes, Klara Lünser, Hagen Bryja, Pengfei Song, Zhengxing Zhou, Narayan Kunchur sowie dem IMW für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima.

Weiterhin möchte ich meiner Familie, meinen Freunden und Mannschaftskameraden danken, die mich in den vergangenen Jahren stets unterstützt und aufgemuntert haben.

## Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit zum Thema

### **Epitaktische BaTiO<sub>3</sub>-basierte Schichten für elektrokalendarische Untersuchungen**

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

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten: Dr. Ruben Hühne. Weitere Personen waren an der geistigen Herstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich nicht die Hilfe eines kommerziellen Promotionsberaters in Anspruch genommen. Dritte haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die in Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und ist auch noch nicht veröffentlicht worden. Die Promotionsordnung der Fakultät Maschinenwesen der Technischen Universität Dresden wird anerkannt.

Dresden 01.10.2019

Stefan Engelhardt