
Einfluss injizierter Ladungen auf $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Dünnschichten: Elektrische und dielektrische Charakterisierung und Simulation des Ladungstransports

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Thorsten Joachim Michael Bayer aus Frankfurt
Oktober 2014 – Darmstadt – D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



Einfluss injizierter Ladungen auf $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Dünnschichten: Elektrische und dielektrische Charakterisierung und Simulation des Ladungstransports

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur (Dr. Ing.)

genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Thorsten Joachim Michael Bayer aus Frankfurt

1. Gutachten: Apl. Prof. Dr. Andreas Klein
2. Gutachten: Prof. Dr. Lambert Alff

Tag der Einreichung: 2. Juli 2014
Tag der Prüfung: 10. September 2014

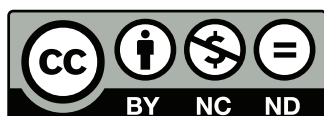
Darmstadt 2014 – D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-41710

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/4171>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,
E-Publishing-Service der TU Darmstadt
<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>
tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:
Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 2.0 Deutschland
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>

„Für die Beurteilung der Vorgänge beim Austritt von Elektronen aus festen Körpern [...] erweist sich eine Vorstellung als nützlich, die [...] von mir schon vor längerer Zeit entwickelt und ausgesprochen worden ist, die jedoch in meinen früheren Arbeiten immer mit einem etwas dornigen Gestrüpp von komplizierten Formeln und theoretischen Überlegungen umgeben erscheint, so daß sie vielen, die sie vielleicht gut hätten benutzen können, unzugänglich bleiben mußte.“

Walter Schottky, Physiker, 1923

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die elektrischen und dielektrischen Eigenschaften von Bariumstrontiumtitanat (BST)-Dünnschichten unter Einfluss injizierter Ladungsträger charakterisiert, um hieraus Materialeigenschaften wie die feldabhängige Permittivität und die Ladungsträgerbeweglichkeit abzuleiten. Ausgangspunkt stellt die mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie bestimmte Bandanpassung von BST mit Zinn-dotiertem Indiumoxid (ITO) dar, die eine vernachlässigbar kleine Injektionsbarriere der Elektronen von ITO in BST offenlegt. Es wurde verdeutlicht, dass die resultierenden raumladungsbegrenzten Ströme (SCLC) nicht empirisch gefittet werden können, sondern numerisch simuliert werden müssen, da bei SCLC das elektrische Feld innerhalb des BST nicht konstant ist und somit auch die feldabhängige Permittivität variiert. Für die gemessenen Strom-/Spannungskennlinien wurde gezeigt, dass hier keine Korngrenzen den Stromfluss beeinflussen und statische Bedingungen vorherrschen, sodass zur Simulation ausschließlich die Poisson- und die Stromdichte-Gleichung notwendig waren. Auf Basis der Ableitung der Strom-/Spannungskennlinie in doppellogarithmischer Auftragung – dem Exponenten der Spannung – wurde abschließend die Simulation an die Messung angepasst. Dabei wurden drei Spannungsbereiche identifiziert, die von der Fallendichte, einer Quasi-Ferminiveau-abhängigen Beweglichkeit und der feldabhängigen Permittivität abhängen. Die Grundlage für eine Quasi-Ferminiveau-abhängige Beweglichkeit bildet die Aufweichung der Leitungsbandkante über „Urbach states“, was letztlich zu einer „mobility edge“ führt. Die Simulationen berechtigen somit zur Annahme, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit in BST nicht konstant ist, sondern von der Ladungsträgerdichte abhängt. Ein Einfluss von „Urbach states“ auf den Ladungsträgertransport konnte auch über den komplexen nicht-linearen Fit der Impedanzdaten bestätigt werden.

Abstract

In this study, the electric and dielectric properties of barium strontium titanate (BST) thin films were investigated by means of injected charge carriers in order to determine material properties like the field-dependent permittivity and charge carrier mobility. Starting point of this study is the band alignment of BST and tin-doped indium oxide (ITO) determined by X-Ray photoelectron spectroscopy, which reveals a negligibly small injection barrier for electrons from ITO into BST. It was shown that the resulting space charge limited currents (SCLC) cannot be fitted empirically, but need to be simulated numerically since in SCLC theory the electric field is not a constant within BST. Thus the field-dependent permittivity of BST exhibits a spatial variation. Additionally, it was pointed out that the measured current-voltage characteristics were not influenced by grain boundaries and static conditions could be applied so that for numerical simulations solely the Poisson and current density equation were necessary. On the basis of the derivative of the current-voltage characteristics in double logarithmic plot – the exponent of the voltage – the matching of measurement and simulation was possible. Three different voltage ranges were identified which could be correlated to defect states, a quasi-Fermi level dependent mobility, and a field-dependent permittivity. The basic concept for a quasi-Fermi level dependent mobility is formed by the existence of “Urbach states” resulting in a finite number of states within the band gap. Since their density decays exponentially with the distance from the conduction band minimum, this leads to a “mobility edge”. Additionally, the influence of “Urbach states” on the charge carrier transport could be confirmed using complex nonlinear least squares fitting of impedance data.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
I	Grundlagen und Methodik	9
2	Physikalische Grundlagen	10
2.1	Dielektrika	10
2.2	Dielektrische Eigenschaften	12
2.3	Verwendete Materialien	29
2.3.1	Platin	29
2.3.2	ITO	30
2.3.3	Bariumstrontiumtitanat	31
2.4	Injektions- und Transportmechanismen	46
2.4.1	Barrierenbildung an der Metall/Halbleiter-Grenzfläche	48
2.4.2	Thermionische Injektion über eine Schottky-Barriere	52
2.4.3	Raumladungsbegrenzte Ströme	54
3	Experimentelle Methoden	58
3.1	Kathodenerstäubung	58
3.2	Photoelektronenspektroskopie	60
3.3	Strom-/Spannungsmessungen	64
3.4	Numerische Simulationen mit Hilfe von MATLAB	65
3.5	Impedanzspektroskopie	68
3.6	Ellipsometrie	79
4	Durchführung	80
4.1	Dünnschichtherstellung	80
4.2	Charakterisierung	82
II	Ergebnisse, Auswertung und Diskussion	87
5	Chemische und elektronische Dünnschicht- und Grenzflächeneigenschaften von BST	88
5.1	Chemische Zusammensetzung von BST-Dünnschichten	88
5.2	BST/ITO-Grenzflächen	93
5.3	Zusammenfassung der $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ -Dünnschichteigenschaften	98

6 Elektrische Charakterisierung mittels Strom-/Spannungsmessungen	99
6.1 Interpretation von Strom-/Spannungskennlinien und verwendete Konventionen . . .	101
6.1.1 Stabilität der BST-Dünnschichten unter elektrischer Belastung	102
6.2 Vergleich des elektrischen Verhaltens von Pt/BST/Pt- und Pt/BST/ITO-Systemen . . .	106
6.2.1 Einfluss der Zusammensetzung	106
6.2.2 Das Pt/BST/ITO-System mit titanreicher Zusammensetzung	108
6.2.3 Einfluss des Targetmaterials	110
6.3 Übersicht weiterer Materialien als injizierende obere Elektrode	114
6.4 Einfluss der Temperatur auf jU-Kennlinien von Pt/BST/ITO-Systemen	117
6.5 Zusammenfassung der elektrischen Charakterisierung	123
7 Dielektrische Eigenschaften von Pt/BST/Elektrode-Systemen	126
7.1 Phänomenologische Beschreibung von frequenzabhängigen Impedanzmessungen . .	128
7.2 Quantitative Auswertung frequenzabhängiger Impedanzmessungen	148
7.3 Die feldabhängige Permittivität	154
7.4 Eigenschaften von Varaktoren auf der Basis von BST-Dünnschichten	157
7.5 Der Einfluss der Pt-Abscheidung auf die dielektrischen Eigenschaften von BST	159
7.6 Zusammenfassung der dielektrischen Eigenschaften von Pt/BST/Elektrode-Systemen	161
8 Simulation von raumladungsbegrenzten Strömen in BST-Dünnschichten	165
8.1 Vorstellung der Probenserie für die Simulation raumladungsbegrenzter Ströme	166
8.2 Schrittweise Darlegung der numerischen Simulationen von jU-Kennlinien	170
8.2.1 Ideale raumladungsbegrenzte Ströme: Das Child'sche Gesetz	171
8.2.2 Einbindung der Elektroneninjektion über die BST/ITO-Grenzfläche	174
8.2.3 Das Quasi-Ferminiveau der Elektronen in einer BST-Dünnschicht	178
8.2.4 Diskurs zur Ladungsträgerdiffusion in BST-Dünnschichten	180
8.2.5 Die Einbindung der feldabhängigen Permittivität	182
8.3 Diskussion einer nicht konstanten Beweglichkeit von Elektronen in BST	184
8.3.1 Berücksichtigung von Fallenzuständen	185
8.3.2 Diskussion einer feldabhängigen Beweglichkeit	190
8.3.3 Diskussion einer von der Ladungsträgerdichte abhängigen Beweglichkeit . . .	191
8.4 Zusammenfassender Vergleich von simulierten und gemessenen jU-Kennlinien	205
9 Abschließende Wertung und Ausblick	218
Literaturverzeichnis	I
III Anhang	XXVII
Danksagung	XL
Lebenslauf	XLII

Liste der verwendeten Abkürzungen

a	Elektron-Phonon-Kopplungskonstante
a	inverser Lokalisierungsradius
a	Parameter zum Anpassen der feldabhängigen relativen Permittivität
a	Gitterkonstante
a_{\perp}	Gitterkonstante senkrecht zur Oberfläche
A	Elektrodenfläche
A^*	Richardson-Konstante
A_S	Fläche des Substrats bei der Kathodenzerstäubung
A_T	Fläche des Targets bei der Kathodenzerstäubung
AC	Wechselstrom
AFM	Rasterkraftmikroskop (engl.: Atomic Force Microscope)
ATO	Antimon-dotiertes Zinnoxid, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$
α_{CC}	empirische Konstante zur Beschreibung der frequenzabhängigen Permittivität nach Cole und Cole
α_{CvS}	empirische Konstante zur Beschreibung der frequenzabhängigen Permittivität nach Curie und von Schweidler
b	Parameter zum Fit der feldabhängigen relativen Permittivität
b	Steigung der Geraden zur Bestimmung der Aktivierungsenergie
B	Blindwert der Admittanz
BST	Bariumstrontiumtitanat, $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$
BST _{HI}	BST-Target der Firma Mateck, nominell undotiert
BST _{LO}	BST-Target der Firma Lesker, nominell undotiert
BST:Fe	BST-Target der Firma Lesker, mit Eisen dotiert
BTO	Bariumtitanat, BaTiO_3
β	Poole-Frenkel-Faktor
c_1	Konstante im Modell nach Cowley und Sze
c_2	Konstante im Modell nach Cowley und Sze
C	Kapazität [F]
C_0	Kapazität eines Kondensators mit Vakuum zwischen den Elektroden
C_p	parallele Kapazität
C_s	serielle Kapazität
CPE	„constant-phase element“
CNLS	complex nonlinear least squares
CSD	Dispersion eines leitfähigen Systems
χ	Elektronenaffinität [eV]

χ_e	elektrische Suszeptibilität []
d	Schichtdicke
d_i	Dicke der isolierenden Schicht im Modell nach Cowley und Sze
d_{TS}	Abstand von Target zu Substrat
D	dielektrische Verschiebung
D	dielektrischer Verlust, $\tan \delta$
D_e, D_h	Diffusionskonstante der Elektronen bzw. der Löcher
DAE	Verteilung von Aktivierungsenergien
DC	Gleichstrom
DOS	Zustandsdichte
DRAM	dynamic random access memory
DSD	Dispersion eines dielektrischen Systems
DRT	Verteilung von Relaxationszeiten
Δ	Phasenverschiebung (Ellipsometrie)
δ	Verlustwinkel
$\Delta\varphi_B$	Absenkung der Barrierenhöhe durch eine Bildladung
eU_d	Bandverbiegung [eV]
E	elektrisches Feld [V/m]
E_0	von außen angelegtes Feld
E_1	vom Probenrand herrührendes Depolarisationsfeld
E_2	Lorentz-Hohlraum-Feld
E_3	Feld der Atome innerhalb des Hohlraums einer Kugel
E_A	Aktivierungsenergie [eV]
E_{Bin}	Bindungsenergie [eV]
E_c	Koerzitivfeldstärke
E_F	Ferminiveau [eV]
E_{Fn}	Quasi-Ferminiveau der Elektronen [eV]
E_g	Bandlücke [eV]
E_{kin}	kinetische Energie [eV]
E_{LB}	Energie des Leitungsbandminimums [eV]
E_{lokal}	lokales Feld
E_{pot}	potentielle Energie [eV]
E_{trap}	energetische Position der Fallenzustände relativ zu E_{LB}
E_{VB}	Energie des Valenzbandmaximums [eV]
E_{Vak}	Vakuumniveau [eV]
ϵ	Permittivität [As/Vm]
$\epsilon'(\omega)$	Realteil der frequenzabhängigen Permittivität
$\epsilon''(\omega)$	Imaginärteil der frequenzabhängigen Permittivität
ϵ_0	elektrische Feldkonstante $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ As/Vm
ϵ_r	relative Permittivität []
ϵ_∞	Hochfrequenz-Permittivität

η	Materialqualitätsfaktor
f	Frequenz [Hz]
$F(E)$	Besetzungswahrscheinlichkeit
φ	Potential [eV]
φ_B	Elektronenbarriere am Schottky-Kontakt [eV]
φ_M, φ_{HL}	Austrittsarbeit des Metalls bzw. des Halbleiters [eV]
φ_{Spek}	Austrittsarbeit des Spektrometers [eV]
G	Leitwert der Admittanz
$g(\tau)$	Verteilungsfunktion von Relaxationszeiten
$g(E_A)$	Verteilungsfunktion von Aktivierungsenergien
GF	Grenzfläche
GPS	global positioning system
$h(E)$	doppelt-exponentielle Zustandsdichte
H	Magnetfeld
i	$\sqrt{-1}$
I_P	Ionisationspotential [eV]
ITO	Zinn-dotiertes Indiumoxid, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$
\Im	Imaginärteil der Impedanz (Messdaten)
j	Stromdichte [A/cm^2]
j_L	Leitungsstromdichte
j_{ges}	Gesamtstromdichte
j_V	Verschiebungsstromdichte
k	Kraftkonstante bei Schwingung
k_B	Boltzmann-Konstante $k_B = 8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$
κ	Gewichtungsfaktor der Exponentialfunktion von $\mu(E_{Fn})$
L	Induktivität [H]
LO	longitudinal optisch
λ	Wellenlänge
λ_{PE}	mittlere freie Weglänge der Photoelektronen in Festkörpern
m_0	Ruhemasse eines Elektrons $m_0 = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
m_e^*	effektive Masse eines Elektrons [kg]
m_e^{**}	Polaronenmasse
m_d	Exponent der Schichtdicke bei raumladungsbegrenzten Strömen
m_U	Exponent der Spannung bei raumladungsbegrenzten Strömen
M	Modulus
$M'(\omega)$	Realteil des frequenzabhängigen Modulus
$M''(\omega)$	Imaginärteil des frequenzabhängigen Modulus
M_{LB}	Anzahl äquivalenter Minima im Leitungsband
MEMS	Mikro-Elektro-Mechanisches System
MIGS	Metall-induzierte Zustände in der Bandlücke
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit [cm^2/Vs]

$\mu(E)$	feldabhängige Beweglichkeit [cm^2/Vs]
$\mu(E_{\text{Fn}})$	Quasi-Ferminiveau-abhängige Beweglichkeit [cm^2/Vs]
μ_{eff}	effektive Beweglichkeit [cm^2/Vs]
μ_{max}	Maximalwert der Beweglichkeit bei $\mu(E_{\text{Fn}})$ [cm^2/Vs]
μ_{min}	Minimalwert der Beweglichkeit bei $\mu(E_{\text{Fn}})$ [cm^2/Vs]
n	Exponent zur Beschreibung der Steigung des Imaginärteils der Impedanz nach Jonscher
n	Ladungsträgerdichte der Elektronen [cm^{-3}]
n_{curr}	Ladungsträgerdichte, die zum Stromtransport beiträgt [cm^{-3}]
$n_{\text{ext,free}}$	Dichte extrinsischer und frei beweglicher Ladungsträger [cm^{-3}]
$n_{\text{ext,trap}}$	Dichte extrinsischer und gefangener Ladungsträger [cm^{-3}]
n_{ges}	Gesamtladungsträgerdichte [cm^{-3}]
$n_{\text{int,free}}$	Dichte intrinsischer und frei beweglicher Ladungsträger [cm^{-3}]
$n_{\text{int,trap}}$	Dichte intrinsischer und gefangener Ladungsträger [cm^{-3}]
n_{sc}	Ladungsträgerdichte, die zur Raumladung beiträgt [cm^{-3}]
n_{trap}	Dichte gefangener Ladungsträger [cm^{-3}]
N_{A}	Dichte der Akzeptoren [cm^{-3}]
N_{D}	Dichte der Donatoren [cm^{-3}]
N_{LB}	Zustandsdichte im Leitungsband [cm^{-3}]
N_{GF}	Konzentration von Grenzflächenzuständen [cm^{-2}]
N_{trap}	Gesamtdichte der Fallenzustände [cm^{-3}]
$N(E)$	Gesamtdichte von Zuständen
ν	Hüpf-Wahrscheinlichkeit von Ladungsträgern
ν_{ph}	Frequenz der Hüpf-Versuche, abhängig von der Phononenfrequenz
O'_{i}	interstitielles Sauerstoffatom
p	Gesamtdruck [Pa]
p	Ladungsträgerdichte der Löcher [cm^{-3}]
P	Polarisation
P_{r}	remanente Polarisation
P_{s}	statische Polarisation
P_{∞}	Hochfrequenz-Polarisation
PHI	Potenz der Frequenz ω nach dem Fit-Programm LEVMW
PLD	gepulste Laserdeposition
Ψ	Amplitudenverhältnis (Ellipsometrie)
q	Ladung eines Elektrons $q = -1,602 \cdot 10^{-19}$ C (Elementarladung)
\vec{q}	Ausbreitungsvektor einer Gitterschwingung
Q	Qualitätsfaktor
Q_{M}	Ladungen im Metall
Q_{OF}	Ladungen an der Oberfläche
Q_{RLZ}	Ladungen der Raumladungszone
r	Abstand zwischen Ausgangs- und Endzustand eines Hüpf-Prozesses

R	Realteil der Impedanz
R_p	paralleler Widerstand [Ω]
R_s	serieller Widerstand [Ω]
RBS	Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie
ρ_{sc}	Raumladungsdichte
\Re	Realteil der Impedanz (Messdaten)
S_{11}	Verlust
S_{21}	Transmission
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
SP	kleines Polaron (engl.: small polaron)
STO	Strontiumtitanat, SrTiO_3
σ	elektrische Leitfähigkeit [S]
sc	Raumladung
S	Empfindlichkeitsfaktor des Photoelektronen-Spektrometers
S	Grenzflächenindex
T	Parameter zur Beschreibung der Impedanz eines CPE
T	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]
T_C	Curie-Temperatur
T_{sub}	Substrat-Temperatur
T_{trap}	Falltemperatur
t	Zeit
t_G	Goldschmidt'scher Toleranzfaktor
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TICMO	Graduiertenkolleg „Steuerbare integrierbare Komponenten der Mikrowellentechnik und Optik“
TO	transversal optisch
τ	Relaxationszeit
τ_{ϵ}	Steuerbarkeit der Permittivität
θ	Phasenwinkel [$^{\circ}$]
θ_n	Verhältnis der freien Ladungsträgerdichte zur Gesamtladungsträgerdichte
U	Spannung [V]
U_S	Potential des Substrats bei der Kathodenzerstäubung
U_T	Potential des Targets bei der Kathodenzerstäubung
\vec{u}	Auslenkungvektor der Ionen aus ihrer Gleichgewichtsposition
UMTS	universal mobile telecommunications system
$V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$	Sauerstoffvakanz
w	Breite der Bandverbiegung
W_C	Polaronbindungsenergie
WCD	nasschemische Abscheidung
WLAN	wireless local area network
ω	Kreisfrequenz [s^{-1}]

ω_0	Relaxations- bzw. Resonanzfrequenz
x	Ortskoordinate
X_C	kapazitiver Imaginärteil der Impedanz
X_L	induktiver Imaginärteil der Impedanz
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgenbeugung
Y	Admittanz
$Y'(\omega)$	Realteil der frequenzabhängigen Admittanz
$Y''(\omega)$	Imaginärteil der frequenzabhängigen Admittanz
Z	Impedanz
$Z'(\omega)$	Realteil der frequenzabhängigen Impedanz
$Z''(\omega)$	Imaginärteil der frequenzabhängigen Impedanz



1 Einleitung und Motivation

Seit Beginn der 1980er Jahre und der erstmaligen seriellen Herstellung sogenannter Heimcomputer stieg der Bedarf an digitalen Kommunikationsmöglichkeiten stetig und rasant an. Waren 1986 noch rund 20 % der weltweiten, bidirektionalen Telekommunikationskapazität digitalisiert, so waren dies schon im Jahr 2000 über 98 % [1]. Vor allem drahtlose Technologien, die Mikrowellen als Informationsträger nutzen, stehen heutzutage im Fokus der Forschung und Entwicklung. Abbildung 1.1 liefert einen Eindruck über die Bandbreite ausgewählter Anwendungsfelder in Verknüpfung mit dem Mikrowellenspektrum.

Für die Nutzung von Mikrowellen für drahtlosen Informationsaustausch spielen dielektrische Materialien eine tragende Rolle. Sie sind in der heutigen Zeit als Mikrowellenkomponenten allgegenwärtig. Den Grundstein für die Verwendung von Dielektrika für Mikrowellenanwendungen legte Richtmyer 1939 mit der Erkenntnis, dass sich geeignet geformte Dielektrika wie ein Hohlraumresonator verhalten [2]. Hieraus bildete sich der Begriff eines dielektrischen Resonators, welcher ein elektrisches Bauteil mit einer scharfen Resonanzfrequenz beschreibt. Nach einigen Versuchen auf Grundlage von TiO_2 -Einkristallen von Cohn [3] dauerte es bis in die 1970er Jahre, bis konkurrenzfähige Resonatoren mit niedrigem Verlust, hoher Permittivität und nahezu temperaturunabhängiger Resonanzfrequenz produziert werden konnten [4]. Bariumtetratitanat (BaTi_4O_3) diente hierfür als Dielektrikum. Seitdem ist es möglich, Mikrowelleninformationen über eine Vielzahl von Bauteilen und Komponenten elektrisch zu verarbeiten.

Dielektrische Materialien für kommerzielle Mikrowellen-Kommunikationssysteme einschließlich Mobilfunkanwendungen besitzen ein breit gefächertes Anforderungsprofil. Grundlegende Triebkraft

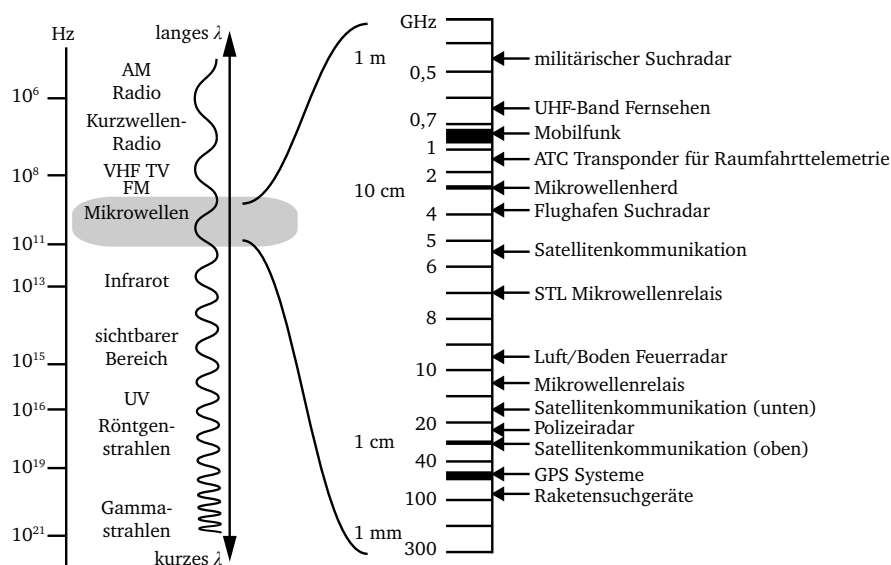


Abbildung 1.1: Mikrowellenspektrum mit ausgewählten Anwendungen nach [5].

für die Forschung und Entwicklung bildet zunächst das Interesse der Miniaturisierung bei gleichzeitiger Kostenminimierung. Somit bildet die Möglichkeit der Integration der Mikrowellenkomponenten in mikroelektronische Schaltkreise einen wichtigen Aspekt für die Weiterentwicklungen der Prozessierung [6].

Ein weiterer Forschungsaspekt ist die Erhöhung der Funktionalität eines einzelnen Bauteils, um den steigenden Anforderungen zu genügen. Dies wird am Beispiel von Mobilfunkgeräten anschaulich. Von einem solchen Gerät wird eine Kommunikationsfähigkeit auf vielen verschiedenen Frequenzen (UMTS¹, GPS², WLAN³ etc.) erwartet. Ein dielektrischer Resonator besitzt jedoch nur eine Resonanzfrequenz, sodass für jedes Frequenzband eine eigene Empfangs- und Sendeeinheit notwendig ist. Abhilfe dagegen schaffen abstimmbare Mikrowellenbauteile auf der Basis von ferroelektrischen Materialien, welche sich durch eine feldabhängige Permittivität auszeichnen (siehe Abbildung 1.2 links unten). Diese feldabhängige Permittivität erlaubt es, einen Kondensator mit veränderbarer Kapazität, einen sogenannten Varaktor, zu realisieren. Über die Verwendung eines Varaktors ist es möglich, die Resonanzfrequenz eines Bauteils anzupassen und eine Sende- oder Empfangseinheit für mehrere Frequenzen zu benutzen. Außerdem ist die Entwicklung von Antennen mit abstimmbare geformter Richtcharakteristik und veränderlichen Abtastwinkeln möglich. Die gesteigerte Funktionalität durch Nutzung von Varaktoren führt auch zu einer Platz- und somit Gewichtseinsparung, wodurch diese Technologie auch für Raumfahrt- oder Militäranwendungen attraktiv wurde.

Außer mit der Materialklasse der Ferroelektrika kann ein Varaktor mit Hilfe einer Halbleiterdiode oder einem Mikro-Elektro-Mechanischen System (MEMS) realisiert werden. Die Abstimbarkeit einer Halbleiterdiode wird beispielsweise über Änderung der Weite der Raumladungszone an einem p-n-Übergang bei Betrieb in Sperrrichtung erreicht.

Varaktoren auf Basis von Ferroelektrika sind anderen Technologien vor allem aufgrund der nahezu leistungsfreien und schnellen ($\approx 10^{-9}$ s [7]) Abstimbarkeit, einer geringen Kontrollspannung und geringen Kosten überlegen. Die geringsten Verluste weisen MEMS auf, deren Hauptnachteil in einer geringen Stabilität gegenüber Feuchtigkeit, Temperatur und Vibrationen besteht, was ihren Einsatzbereich stark einschränkt. Halbleiterdioden weisen zu hohen Frequenzen einen stark ansteigenden Verlust auf, weshalb Ferroelektrika besonders bei hohen Frequenzen (> 20 GHz) derzeit die beste Wahl darstellen.

Die Anwendungen von abstimmbaren Ferroelektrika im Mikrowellenbereich sind vorwiegend digitale Phasenverschieber, abstimmbare dielektrische Resonatoren, abstimmbare Filter, abstimmbare Kondensatoren und Varaktoren, Linsenantennen und abstimmbare Mikrostreifenleiter [8, 9]. Die wichtigsten Anforderungen an die Eigenschaften der Materialien sind dabei die schon angeführte hohe Steuerbarkeit, ein möglichst geringer Verlust und eine nur geringfügig temperaturabhängige Permittivität bzw. Resonanzfrequenz. Weiterhin können Ferroelektrika zur Entwicklung von dynamischen Arbeitsspeichern (DRAM⁴) genutzt werden [11]. Voraussetzungen hierfür sind vor allem

¹ engl.: universal mobile telecommunications system

² engl.: global positioning system

³ engl.: wireless local area network

⁴ engl.: dynamic random access memory

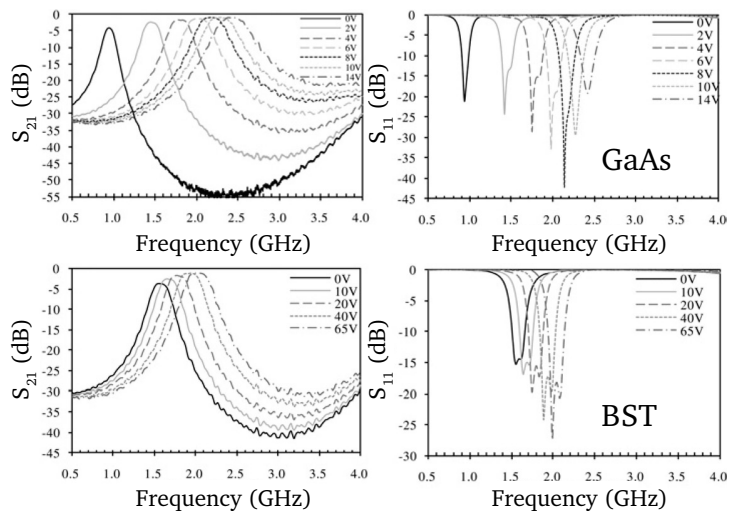
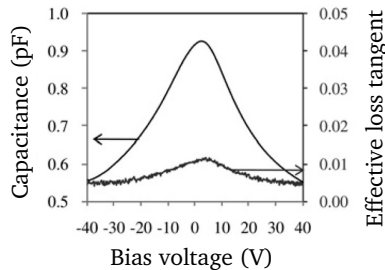
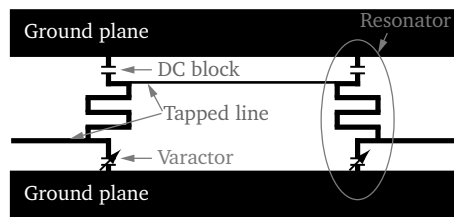


Abbildung 1.2: Aufbau eines Zwei-Pol-Filters sowie dessen Eigenschaften mit GaAs bzw. BST als dielektrische Dickschicht nach [10]. Weiterhin sind die Steuerbarkeit über die Transmission (S_{21}) und der Verlust (S_{11}) der Varaktoren dargestellt [10].

geringe Leckströme, eine hohe Lebensdauer und eine schnelle dielektrische Antwort, gleichbedeutend mit geringen Relaxationsströmen.

Als vielversprechendes Material für abstimmbare Mikrowellenbauteile hat sich Bariumstrontiumtitanat ($Ba_xSr_{1-x}TiO_3$, BST) herauskristallisiert [12, 13]. In Abbildung 1.2 sind die Eigenschaften eines Zwei-Pol-Filters mit BST bzw. Galliumarsenid (GaAs) als Varaktormaterial gezeigt. GaAs stellt hierbei die konkurrierende Technologie basierend auf Halbleiterdioden dar. Beide Materialien liegen als Dickschichten (einige $100\mu m$ Dicke) vor, und der Kondensator wird in planarer Geometrie über eine Fingerstruktur kontaktiert (siehe Abbildung 1.3). In Abbildung 1.2 wird deutlich, dass sich ein Bauteil mit BST im Vergleich zu GaAs durch eine geringere Steuerbarkeit bei höheren Steuerspannungen (Transmission, S_{21}), aber auch durch einen geringeren Verlust (S_{11}) auszeichnet [10].

Die relativ hohen Steuerspannungen sind ein Hauptgrund dafür, dass ferroelektrische Dickschichten nicht für mobile Anwendungen in Frage kommen. Die Verwendung von Dünnschichten in Parallelplattengeometrie stellt hierbei eine Möglichkeit dar, die Steuerspannung drastisch zu reduzieren, da der Elektrodenabstand deutlich kleiner (im Nanometer- statt im Mikrometerbereich) gewählt werden kann. Außerdem ist das elektrische Feld besser in der BST-Dünnschicht lokalisiert, als im Fall einer Dickschicht. Allerdings steigen mit dem Übergang von Dickschichten zu Dünnschichten auch die Verluste des Bauteils. Die Ursache hierfür liegt in der Verringerung der Schichtdicke, wodurch die weiteren Komponenten eines Bauteils, die Elektroden und Grenzflächen, eine steigende Bedeutung

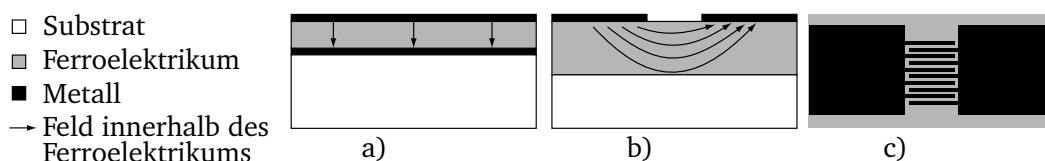


Abbildung 1.3: Darstellung eines Kondensators mit a) Parallelplatten- und b) planarer Geometrie [14]. Bei planarer Geometrie wird häufig eine Fingerstruktur c) genutzt [10].

erfahren. Weiterhin wird die Mikrostruktur in Dünnschichten viel stärker von den Substrateigenschaften beeinflusst, was in der Regel einen negativen Einfluss auf die Schichteigenschaften ausübt. Ein Vorteil von Dünnschichten ist die geringe Temperaturabhängigkeit der Permittivität. Eine ausführliche Gliederung und Diskussion der nötigen Verbesserungen an BST-Dünnschichten findet sich in [12].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Übertragung der benötigten Eigenschaften keramischer dielektrischer Materialien auf Dünnschichten eine große Herausforderung darstellt, da hier ein viel engeres Zusammenspiel der einzelnen aufeinander abgeschiedenen Schichten in Bezug auf die strukturellen und elektrischen Eigenschaften zu beobachten ist. Die dielektrische BST-Schicht kann somit nicht gesondert betrachtet werden, sondern das gesamte Materialsystem bestehend aus den Komponenten Substrat/untere Elektrode/BST/obere Elektrode bildet das Bauteil und muss charakterisiert werden. Dabei ist die obere Elektrode nur für elektrische und nicht für strukturelle Untersuchungen relevant. Die hier angegebene Schreibweise des Schichtsystems beschreibt auch die in dieser Arbeit verwendete Reihenfolge der Schichten. Das Hauptaugenmerk soll in dieser Arbeit auf den elektrischen Eigenschaften der BST-Dünnschichten liegen.

Motivation und Umsetzung der Arbeit

Die Fragestellungen dieser Doktorarbeit ergaben sich aus den Erkenntnissen der in dieser Arbeitsgruppe zum Thema BST angefertigten Doktorarbeiten von Schafranek [15] und Li [16]. Wie in dieser Arbeit wurden auch von Schafranek und Li BST-Dünnschichten mittels Radiofrequenz-Magnetron-Sputter-Deposition hergestellt. Daher soll hier kurz auf die Grundelemente der jeweiligen Arbeit eingegangen werden. Eine ausführlichere Diskussion der relevanten Resultate erfolgt in den Grundlagen (Kapitel 2.3.3).

Schafranek untersuchte den Einfluss der Abscheidebedingungen des Sputterprozesses auf die strukturellen und dielektrischen Schichteigenschaften von Pt/BST- bzw. Pt/BST/Pt-Systemen. Als ausschlaggebende Methode hierfür kam die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS⁵) zum Einsatz, mittels derer BST-Dünnschichten und deren Grenzflächen zu den Elektrodenmaterialien Platin, Kupfer und Gold analysiert wurden. Hierbei stellte sich heraus, dass sich an der Pt/BST-Grenzfläche ein Schottky-Kontakt ausbildet, was in einer hohen Barriere für die Injektion von Elektronen in die BST-Schicht resultiert. Bei der Untersuchung der BST-Eigenschaften in Abhängigkeit der Abscheiderate⁶ während des Abscheideprozesses wurde deutlich, dass BST in zwei Konfigurationen unterschiedlicher Stöchiometrie abgeschieden werden kann. Einerseits kann BST in einer titanreichen Zusammensetzung mit geringer Steuerbarkeit und geringem Verlust, andererseits in einer annähernd stöchiometrischen Zusammensetzung mit hoher Steuerbarkeit und relativ hohen Verlusten vorliegen. Weiterhin wurden im Rahmen des Graduiertenkollegs „Steuerbare integrierbare Komponenten der Mikrowellentechnik und Optik“ (TICMO⁷), in dessen Rahmen auch diese Arbeit entstand, Varaktoren im Mikrowellenbereich untersucht.

⁵ engl.: X-ray photoelectron spectroscopy

⁶ Die Abscheiderate wurde über den Abstand von Substrat zu Quelle (Target) variiert.

⁷ engl.: tunable integrated circuits for microwave applications and optics

Li untersuchte die Ausbildung der Grenzflächen BST/Al₂O₃ und STO⁸:Nb/ITO⁹. Aluminiumoxid (Al₂O₃) wurde hierbei als Pufferschicht zwischen BST und Platin verwendet. Die dielektrischen Untersuchungen ergaben hierbei, dass es möglich ist, an der BST/Al₂O₃-Grenzfläche Ladungen zu speichern und über die Dicke der Al₂O₃-Schicht die Injektionseigenschaften zu steuern. Weiterhin wurde gefunden, dass die Pufferschicht zu einer Absenkung des Verlusttangens eines Mikrowellenbauteils führt. Die Untersuchung der Grenzfläche STO:Nb/ITO führte auf die Erkenntnis, dass ITO einen Ohm'schen Kontakt und somit Ladungsinjektion in BST ermöglicht. Der Ladungstransport ist dann durch das Volumenmaterial bestimmt und kann über raumladungsbegrenzte Ströme beschrieben werden. Anstelle von BST wurde gut leitendes Niob-dotiertes STO für die Charakterisierung der Grenzfläche STO:Nb/ITO mittels XPS genutzt, um eventuell auftretende Aufladungseffekte des Substrats zu vermeiden.

Aus den Arbeiten von Schafranek und Li geht somit hervor, dass BST-Dünnschichten gezielt mit einem sperrenden Kontakt (Pt) oder einem injizierenden Kontakt (ITO) versehen werden können. Diese Option bildet die Grundlage für diese Arbeit, da es hierdurch ermöglicht wird, den Ladungstransport in BST-Dünnschichten entweder mit oder ohne den Einfluss einer Elektronenbarriere über elektrische Messungen zu untersuchen. Weiterhin können Effekte, die nur bei Injektion über den ITO-Kontakt auftreten, einer erhöhten Ladungsträgerdichte in BST-Dünnschichten zugeordnet werden. Im Vordergrund steht ein tieferes Verständnis der elektrischen und dielektrischen Volumeneigenschaften von BST, sodass eine Ladungsträgerinjektion über den BST/ITO-Kontakt bevorzugt behandelt werden soll. Die detaillierte Charakterisierung des Ladungstransports und somit der Beweglichkeit der Elektronen wird vor allem über die Methoden der Strom-/Spannungs- und Impedanzmessungen durchgeführt. Als die Auswertung unterstützende Methoden werden die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS), die Ellipsometrie (Messung der Schichtdicke), die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS¹⁰) und die Röntgenbeugung (XRD¹¹) herangezogen. Die XPS dient zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und Untersuchung der elektronischen Struktur von Oberflächen und Grenzflächen. Hierzu zählt vor allem die Bestimmung der Lage des Fermi-niveaus E_F relativ zum Valenzbandmaximum E_{VB} . SIMS wird zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und XRD zur Messung von strukturellen Informationen genutzt. Diese Vielzahl von Methoden ist notwendig, da die elektrische Charakterisierung ohne Berücksichtigung von chemischen oder strukturellen Effekten nicht eindeutig möglich ist.

Das Ziel der Strom-/Spannungsmessungen besteht darin, über die Messung von raumladungsbegrenzten Strömen herauszufinden, welche Depositionsparameter sich auf welche Weise im elektrischen Verhalten von BST-Dünnschichten niedergeschlagen. Weiterhin sollen die Beweglichkeit der Elektronen in BST und deren Einflussgrößen bestimmt werden. Eine einfache Bestimmung der Beweglichkeit mit Hilfe empirischer Gleichungen für raumladungsbegrenzte Ströme ist nicht möglich, da die Annahmen hierfür häufig zu stark idealisiert sind. Stattdessen werden Simulationen der Abhängigkeit von Stromdichte j und Spannung U durch Lösen der Poisson-Gleichung, einer Differenti-

⁸ Strontiumtitanat (SrTiO₃)

⁹ Zinn-dotiertes Indiumoxid (In₂O₃:Sn)

¹⁰ engl.: secondary ion mass spectrometry

¹¹ engl.: X-ray diffraction

gleichung zweiter Ordnung, für diskrete Werte der Stromdichte zur Interpretation herangezogen. Ein anschauliches Beispiel für die Notwendigkeit von Simulationen bildet die Feldabhängigkeit der Permittivität $\epsilon_r(E)$, eine herausragende Eigenschaft von BST. Für raumladungsbegrenzte Ströme ist das elektrische Feld innerhalb der zu injizierenden Schicht eine Funktion des Abstands vom injizierenden Kontakt, sodass daraus folgt, dass die Permittivität als eine Funktion $\epsilon_r(E(x))$ anzusehen ist. Da die Permittivität jedoch ihrerseits über die Poisson-Gleichung die Größe des elektrischen Feldes beeinflusst, ist eine analytische Lösung unmöglich und es muss auf eine numerische Lösung des Problems zurückgegriffen werden. Der Verlauf der feldabhängigen Permittivität wird über Impedanzmessungen erfasst. Diesbezüglich wird in dieser Arbeit erarbeitet, unter welchen Bedingungen die über Impedanzmessungen bestimmte Kapazität mit der Permittivität korreliert werden kann, da aufgrund der über den Ohm'schen BST/ITO-Kontakt injizierten Ladungsträger die Ausbildung einer Raumladungszone, die die Kapazität beeinflusst, erwartet werden kann.

Weitere Komplexität erhält die theoretische Beschreibung raumladungsbegrenzter Ströme durch den in BST-Dünnschichten vorherrschenden Transportmechanismus, welcher über einen Hüpf-Prozess der Ladungsträger beschrieben wird. Da in der Literatur kein einheitliches Bild über den Ladungstransport in BST-Dünnschichten vorliegt, nimmt dessen Betrachtung einen großen Teil dieser Arbeit ein. Als vorherrschende Methode für diese Betrachtung dienen die Impedanzspektroskopie und temperaturabhängige Strom-/Spannungsmessungen. Es ist anzunehmen, dass das Hüpfen der Ladungsträger, was auch als Hopping bezeichnet wird, über lokalisierte Zustände stattfindet. Diese lokalisierten Zustände können entweder permanent aufgrund von Störungen der Gittersymmetrie und Defekten oder temporär aufgrund von Polarisierungseffekten, die von Ladungsträgern induziert werden, vorliegen. Letzteres kann über ein Quasi-Teilchen, das Polaron, ausgedrückt werden. Es wird erwartet, dass beim Auftreten von Hüpf-Prozessen die Beweglichkeit von Ladungsträgern durch deren Dichte beeinflusst wird. Als Tendenz könnte angenommen werden, dass Ladungsträger, deren energetische Lage, die vom Quasi-Fermi-Niveau der Elektronen E_{Fn} abhängt, näher am Leitungsbandminimum E_{LB} liegt, eine höhere Beweglichkeit aufweisen, da die zu überwindende Barriere zum Hüpfen sinkt. Inwieweit diese einfache Annahme in die numerischen Simulationen implementiert, auf die Messergebnisse bezogen und physikalisch begründet werden kann, soll in dieser Arbeit vorgestellt werden.

Es ist zudem zu erwarten, dass die Beweglichkeit von Ladungsträgern aufgrund von Fallenzuständen reduziert wird, sodass dieser Einfluss auf die numerischen Simulationen berücksichtigt wird. Durch Implementieren einer vom elektrischen Feld abhängigen Beweglichkeit wird weiterhin untersucht, ob dieser Einfluss beim Ladungstransport in BST-Dünnschichten eine Rolle spielen könnte.

Als Hauptparameter für diese Untersuchungen wurde zunächst eine Variation der BST-Schichtdicke d und der Zusammensetzung (titanreich oder stöchiometrisch) gewählt. Es wurden ausschließlich $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Dünnschichten berücksichtigt. Die elektrischen und dielektrischen Untersuchungen an Pt/BST/ITO-Systemen werden durch die Verwendung weiterer injizierender Materialien an der oberen Elektrode wie $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ (ATO¹²), Tantal und Niob abgerundet. Als Referenzsystem wird das bekannte Pt/BST/Pt-System genutzt.

¹² engl.: antimony doped tin oxide

Die Ergebnisse von Li lieferten zudem die theoretische Möglichkeit, neben Elektronen auch Löcher über eine Tunnelbarriere zu einem Material mit kleiner Permittivität in BST injizieren zu können. Daher wurde in einer Diplomarbeit die Injektion von Elektronen und Löchern an Pt/SnO₂/BST/Pt- und Pt/BST/SnO₂/Pt-Systemen untersucht, wobei SnO₂ als Pufferschicht zum Aufbau der Tunnelbarriere diente [17]. Diese Modellexperimente sollten zeigen, inwieweit die Realisierung von optoelektronischen Bauteilen auf der Basis von BST möglich ist, da diese aufgrund der Bandlücke von BST von 3,2 eV [18] einige Attraktivität besäßen. Eine weitere Diplomarbeit befasste sich mit dem Bau von Feldeffekttransistoren basierend auf BST mit injizierenden Elektroden [19]. Diese Ergebnisse wurden jedoch nicht in diese Arbeit aufgenommen.

Zu Beginn der Arbeit lag der Wissensstand vor, dass bei festgelegten Abscheideparametern definierte Schichteigenschaften resultieren, die den Arbeiten von Schafranek [15] und Li [16] entnommen werden können. Unter Berücksichtigung dieser optimierten Parameter wurde während dieser Arbeit jedoch deutlich, dass neben den Abscheideparametern das verwendete BST-Target eine bedeutende Rolle für die Ausbildung der elektrischen Eigenschaften spielt, obwohl jedes der verwendeten BST-Targets als nominell undotiert mit einer Reinheit von 99,9% spezifiziert ist. Aufgrund dessen wurde diese Thematik im Rahmen dieser Arbeit näher untersucht. Die mit verschiedenen Targets abgeschiedenen BST-Dünnschichten wurden mit XPS, SIMS und Strom-/Spannungsmessungen charakterisiert. Auf Grundlage dieser Messungen konnte eine Variation der Verunreinigungen innerhalb der BST-Dünnschichten in Korrelation mit einer Verschiebung der Lage des Fermi-niveaus und der jU-Charakteristik festgestellt werden. Dies führte auf eine Einteilung der BST-Dünnschichten in unterschiedliche Kategorien je nach Targetmaterial.

Diese Gegebenheit hat sich insofern als Vorteil erwiesen, dass dadurch der Einfluss der Dotierung auf die elektrischen Eigenschaften von Dünnschichten in diese Arbeit miteinbezogen werden konnte. Da der Fokus dieser Arbeit dennoch auf den numerischen Simulationen des Ladungstransports in BST-Dünnschichten und der Erarbeitung der dafür zugrundeliegenden physikalischen Konzepte belassen wurde, konnte diese Thematik jedoch nicht systematisch untersucht werden. Die Untersuchung des Einflusses einer Dotierung wurde lediglich anhand einer gezielten Eisen-Dotierung durchgeführt. Hierzu wurde von Pohl eine Bachelorarbeit angefertigt [20]. Weiterhin wurde bei der Betrachtung der Dotierung deutlich, dass diese zu einer Steigerung der Fallendichte führen kann. Dies hat dann zur Folge, dass die gemessene jU-Charakteristik von BST-Dünnschichten einiger Targets keine Gleichgewichtsbedingungen erfüllt, sodass diese nicht als Referenzsysteme für den in dieser Arbeit aufgestellten Code zur Simulation von raumladungsbegrenzten Strömen herangezogen werden können.

Ergänzend soll angefügt werden, dass sich neben der Notwendigkeit, die elektrischen und dielektrischen Eigenschaften von BST-Dünnschichten besser zu verstehen, die Kontrolle der Mikrostruktur als einer der Eckpfeiler für die Optimierung von Mikrowellenbauteilen herausgestellt hat. Dies umfasst die Strukturuntersuchungen in Bezug auf die Gitterkonstante, vorliegende Orientierungen, eventuelle Überstrukturen, Spannungen innerhalb und außerhalb der Schichtebene, Versetzungen und Korngrenzen. Da nach den Untersuchungen von Schafranek [15] eine Analyse von θ -2 θ -Röntgenbeugungsmessungen in Bragg-Brentano-Geometrie wenige erkennbare und unterscheid-

bare Informationen für die in dieser Gruppe hergestellten Proben lieferten, sind in diesem Bezug detailliertere und systematischere Strukturuntersuchungen notwendig. Auch die Orientierung des Substrats für die folgenden Elektroden- und BST-Schichten ist eine Einflussgröße, die die strukturellen und damit elektrischen Eigenschaften solcher Bauteile entscheidend prägen kann. Einen weiteren Untersuchungsansatz bilden hochauflösende TEM¹³-Aufnahmen von BST-Schichten und der Grenzfläche Pt/BST. Auf diese Aspekte der Schichtoptimierung wird in dieser Arbeit nur am Rande eingegangen. Da der starke Einfluss der Struktur auf die elektrischen Eigenschaften jedoch erkannt wurde, wurde parallel zu dieser Arbeit eine diesbezügliche Doktorarbeit von Rachut [21] angefertigt. Die dabei entstandenen Erkenntnisse wurden gruppenintern auf die jeweils andere Arbeit übertragen.

¹³ engl.: transmission electron microscopy

Teil I

Grundlagen und Methodik

In Teil **I Grundlagen und Methodik** werden die physikalischen Grundlagen und Methodiken zur Untersuchung des betrachteten Materials Bariumstrontiumtitanat sowie dessen Eigenschaften behandelt.

Kapitel **2 Physikalische Grundlagen** befasst sich zunächst mit den dielektrischen Eigenschaften von Materialien, wobei das Hauptaugenmerk auf die Einflüsse durch paraelektrische Eigenschaften gelegt ist. Die Elektrodenmaterialien Platin und ITO werden vorgestellt. Weiterhin werden die grundlegenden strukturellen und elektrischen Materialeigenschaften von Bariumstrontiumtitanat betrachtet. Dieses Kapitel schließt mit einer Beschreibung der für diese Arbeit relevanten Injektioneigenschaften von Elektronen über eine Metall/Halbleiter-Grenzfläche und Transporteigenschaften innerhalb eines nichtleitenden Oxids.

Kapitel **3 Experimentelle Methoden** beschreibt die für diese Arbeit relevanten Methoden. Der Fokus liegt hierbei auf der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie, Strom-/Spannungsmessungen und der Impedanzspektroskopie.

Kapitel **4 Durchführung** stellt die Schichtherstellung und anschließende Charakterisierung der BST-Dünnschichten vor.

2 Physikalische Grundlagen

2.1 Dielektrika

Ein Dielektrikum beschreibt ein für gewöhnlich nichtleitendes Material, welches unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes eine Polarisation hervorruft [22]. Die hieraus folgende Modifikation der dielektrischen Eigenschaften wird unter anderem zur Erhöhung der Kapazität eines Kondensators genutzt [23]. Dielektrika weisen eine sehr geringe freie Ladungsträgerdichte auf, sodass Elektronen als an mikroskopische Regionen wie Atome, Moleküle oder Cluster gebundene Ladungsträger angesehen werden.

Ein Dielektrikum kann, basierend auf der Kristallsymmetrie, zudem noch piezoelektrisch oder piezo- und pyroelektrisch sein. Diese Begriffe sollen im Folgenden im Zusammenhang mit der Symmetrie des Kristalls über die Betrachtung der für Festkörper mit kristalliner Ordnung möglichen 32 Kristallklassen [24, 25] erklärt werden und mit der Definition eines Ferroelektrikums abschließen. Eine Übersicht der folgenden Einteilung ist in Abbildung 2.1 gegeben.

Piezoelektrizität bedeutet, dass bei mechanischer Beanspruchung wie Druck in eine bestimmte Richtung eine elektrische Polarisation in einem Kristall aufgebaut wird. Für die Ausbildung des piezoelektrischen Effekts ist eine polare Achse notwendig, sodass die Eigenschaften in paralleler und antiparalleler Richtung ungleichwertig sind. Daraus folgt im polarisierten Fall eine asymmetrische Ladungsverteilung entlang der polaren Achse. Die Kristallklassen mit Inversionssymmetrie und die Kristalle der Raumgruppe 432 weisen keine polare Achse und somit keine Piezoelektrizität auf [26].

Ein Piezoelektrikum kann zudem ein Pyroelektrikum sein, wenn der Kristall ein permanentes Dipolmoment aufweist. Ein permanentes Dipolmoment ist gegeben, wenn die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen einer Elementarzelle auch bei Entfernen des elektrischen Feldes nicht zusammenfallen. Das spontane Dipolmoment ist eine nicht messbare Größe. Jedoch kann die spontane Polarisation P , welche die Summe der Dipolmomente aller Elementarzellen pro Volumeneinheit darstellt, über Messungen bestimmt werden. Da das elektrische Moment ein Vektor ist, muss

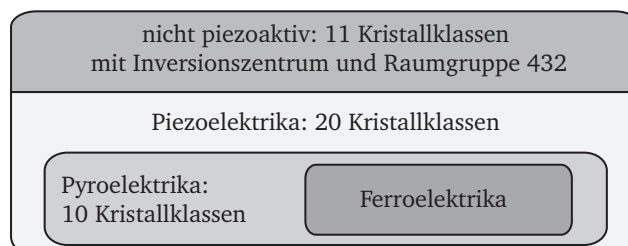


Abbildung 2.1: Übersicht zur Einteilung der 32 Kristallklassen in nicht piezoaktiv, piezoelektrisch, pyroelektrisch und ferroelektrisch.

der Kristall, um pyroelektrisch zu sein, neben der Bedingung für Piezoelektrizität eine Kristallsymmetrie aufweisen, welche die Lage des Vektors bei Ausführen der jeweiligen Symmetrioperationen nicht verändert. In Frage kommen somit Punktgruppen mit einer Drehachse (2, 3, 4, 6), solche, die zusätzlich eine zur Drehachse parallele Spiegelachse aufweisen (mm2, 3m, 4mm, 6mm) und die Punktgruppen m und 1 [26].

Kann das permanente Dipolmoment eines Pyroelektrikums nun durch ein elektrisches Feld umgepolt werden, so wird dieses als Ferroelektrikum bezeichnet [26]. Somit zeichnet sich ein Ferroelektrikum neben der Piezo- und Pyroelektrizität durch die Ausbildung einer Polarisation bei Anlegen eines elektrostatischen Feldes aus, welche in Abhängigkeit der Feldrichtung umgepolt werden kann [27]. Die ersten Beobachtungen von ferroelektrischem Verhalten wurden 1921 an Seignettesalzkristallen dokumentiert [28].

Ein Ferroelektrikum kann entweder der Ordnung-Unordnung-Klasse oder der Verschiebungsklasse zugeordnet werden [29]. Ein Beispiel für erstere Klasse ist KH_2PO_4 . Hierbei treten Wasserstoffbrückenbindungen, die die PO_4 -Tetraeder verbinden, in zwei gleichwertigen Zuständen, $\text{O-H}\cdots\text{O}$ und $\text{O}\cdots\text{H-O}$, auf. Die möglichen Gleichgewichtspositionen der Protonen unterscheiden sich jedoch um 0,036 nm und sind für die Ferroelektrizität verantwortlich. Die statistische Verteilung der Wasserstoffbrückenbindungen oberhalb der Curie-Temperatur T_C geht in eine geordnete Phase unterhalb T_C über [30].

Bekannte Vertreter der Verschiebungsklasse sind BaTiO_3 und PbTiO_3 . Diese weisen oberhalb der Curie-Temperatur eine paraelektrische und zentrosymmetrische Kristallstruktur auf. Unterhalb von T_C findet eine Phasenumwandlung in die ferroelektrische Phase statt, welche phänomenologisch über die Ginzburg-Landau-Theorie beschrieben werden kann [23]. Bei der Verschiebungsklasse verschiebt sich am Beispiel von BaTiO_3 das in paraelektrischer Phase im Zentrum einer Einheitszelle befindliche Titan-Ion in c-Achse aus der Mitte, was ein permanentes Dipolmoment bewirkt. Die ferroelektrische Phase ist durch Ausbildung einer Hystereseschleife bei Messung der Polarisation in

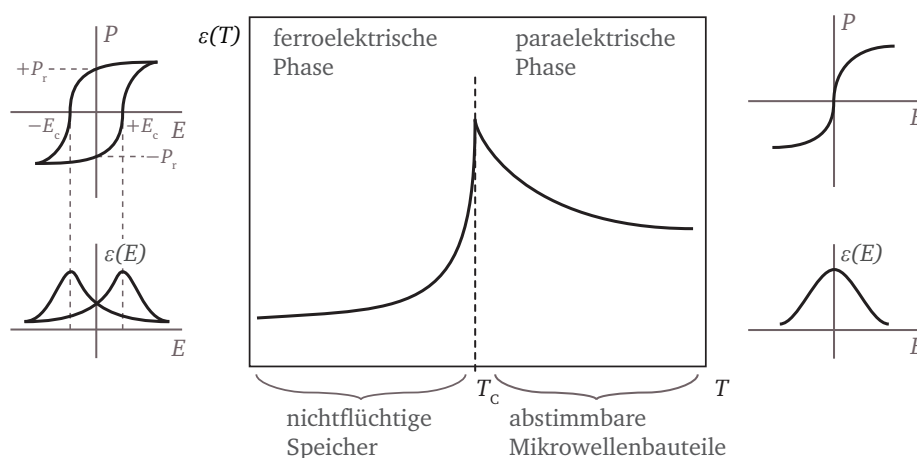


Abbildung 2.2: Temperaturverlauf der Permittivität eines Ferroelektrikums nach [31]. Zudem sind die Verläufe der Polarisation P und Permittivität ϵ in ferroelektrischer und paraelektrischer Phase in Abhängigkeit des elektrischen Feldes dargestellt. Die remanente Polarisation und die Koerzitivfeldstärke sind durch P_r und E_c gegeben.

Abhängigkeit des elektrischen Feldes charakterisiert. Bei T_C weist die Permittivität eine Diskontinuität auf. Der Temperaturverlauf der Permittivität eines Ferroelektrikums ist schematisch in Abbildung 2.2 angegeben. Zusätzlich sind die Verläufe der Polarisation P und Permittivität ϵ in ferroelektrischer und paraelektrischer Phase in Abhängigkeit des elektrischen Feldes dargestellt. Aus dem Hysterese-Verhalten ergeben sich die remanente Polarisation P_r und die Koerzitivfeldstärke E_c .

Ferroelektrika in der ferroelektrischen Phase finden hauptsächlich Anwendung als Piezoelektrika in Sensoren und Aktoren oder in nichtflüchtigen Speichern. Die zwei möglichen Werte, die die Permittivität bei der Koerzitivfeldstärke E_c annehmen kann, können hierbei zum Aufbau logischer Systeme genutzt werden. Die paraelektrische Phase von Ferroelektrika wird aufgrund der hohen relativen Permittivität und nicht-linearer Effekte vorwiegend zur Entwicklung abstimmbarer Bauteile für den Mikrowellenbereich eingesetzt.

2.2 Dielektrische Eigenschaften

Die dielektrischen Eigenschaften beschreiben die Antwort eines Materials bei angelegtem Feld in Form einer Polarisation, welche durch die Messung eines Stromflusses bestimmbar ist. Das angelegte Feld kann in Form einer Gleichspannung einen Gleichstrom (DC¹) oder in Form eines Wechselfeldes einen Wechselstrom (AC²) hervorrufen. Hierbei liegt ein Gleichstrom vor, wenn für den Stromtransport eine zeitlich unveränderliche Gleichgewichtsbedingung eingetreten ist und somit der Stromfluss eine rein elektrische Ursache besitzt. Dies kennzeichnet den Übergang von einem Mischeinfluss dielektrischer und elektrischer Einflüsse. Allgemein wird ein Gleichgewichtszustand nach einer ausreichend langen Wartezeit erreicht, welche stark von der Leitfähigkeit des betrachteten Materials sowie der angelegten Spannung abhängt. Für die in dieser Arbeit betrachtete Materialklasse von Ferroelektrika in paraelektrischer Phase kann die Wartezeit, welche auch Relaxationszeit genannt wird, eine Größenordnung von 1000 s erreichen [32]. Dies ist auf ausgeprägte dielektrische Eigenschaften und einen hohen elektrischen Widerstand zurückzuführen. Für leitfähige Materialien kann die Gleichgewichtsbedingung durchaus schon bei Frequenzen im Kilohertzbereich und somit über sechs Größenordnungen schneller eintreten. Folglich können auch Strommessungen, die vermeintlich nur elektrische Einflüsse haben, nach Anlegen einer Spannung für beispielsweise 1 s noch dielektrische Informationen enthalten.

Zu Beginn dieses Kapitels sollen die grundlegenden Gleichungen zur Beschreibung der dielektrischen Eigenschaften vorgestellt werden. Dieser Beschreibung folgt eine Unterteilung der spektralen Abhängigkeit der relativen Permittivität $\epsilon_r(\omega)$ in die jeweiligen Prozesse, wobei die Darstellung auf lineare Phänomene beschränkt wird. Die atomistischen Vorgänge im für die Auswertung relevanten Frequenzbereich von wenigen Hertz bis in den Megahertzbereich, welche durch Relaxationsphänomene charakterisiert sind, werden darauf detaillierter beschrieben. Falls nicht anders angegeben, sind die Beschreibungen den Referenzen [22, 23, 33, 34] entnommen.

¹ engl.: direct current

² engl.: alternating current

Der Stromfluss in einem realen Dielektrikum – gekennzeichnet durch eine endliche Leitfähigkeit – resultiert aufgrund eines angelegten Wechselfeldes anhand zweier Ursachen. Zum einen kann der Stromfluss in der Leitungsstromdichte \vec{j}_L und zum anderen in der Verschiebungsstromdichte $\vec{j}_V = \dot{\vec{D}}$ begründet sein. Bevor näher auf diese Stromdichten eingegangen wird, soll anhand der Maxwell-Gleichung 2-1 (Durchflutungsgesetz) gezeigt werden, dass diese beiden Stromdichten gleichberechtigt nebeneinander vorliegen und die Gesamtstromdichte \vec{j}_{ges} bilden. Die Basis dieser Betrachtung liefert die Tatsache, dass Ströme und somit bewegte Ladungen Magnetfelder \vec{H} erzeugen, deren geschlossene Feldlinien die Ströme umkreisen. Nach der Maxwell-Gleichung, die die Ursache für ein Magnetfeld angibt, sind diese Stromdichten eben \vec{j}_L und $\dot{\vec{D}}$. Somit liegen beide Stromdichten unabhängig von der Frequenz nebeneinander vor. Lediglich der Einfluss der beiden Größen ändert sich mit der Frequenz des angelegten Feldes. Die Leitungsstromdichte \vec{j}_L dominiert für kleine Frequenzen und die Verschiebungsstromdichte $\dot{\vec{D}}$ überwiegt bei hohen Frequenzen.

$$\text{rot } \vec{H} = \vec{j}_{ges} = \vec{j}_L + \dot{\vec{D}} \quad (2-1)$$

Die Leitungsstromdichte \vec{j}_L ergibt sich aus der Parallelverschiebung von Ladungsträgern, wie Elektronen und geladenen Punktdefekten (Vakanzen, ionischen Zwischengitteratomen, elektronischen Defektspezies) und hängt vom Produkt aus elektrischer Leitfähigkeit σ und elektrischem Feld \vec{E} ab (Gleichung 2-2).

$$\vec{j}_L = \sigma \vec{E} \quad (2-2)$$

Die Verschiebungsstromdichte $\dot{\vec{j}}_V$ ist die Ableitung der elektrischen Verschiebung \vec{D} nach der Zeit t , wobei \vec{D} nach Gleichung 2-3 aus der Summe des Vakuumanteils $\epsilon_0 \vec{E}$ und der elektrischen Polarisation \vec{P} resultiert.

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2-3)$$

Im Fall von Gleichung 2-3 ist die Ausbildung von Dipolmomenten durch ein elektrisches Feld induziert und äußert sich anhand der Verschiebung von lokalisierten, stärker gebundenen Valenzelektronen relativ zur positiven Kernladung. Daher ist die Polarisation das Produkt aus der Permittivität des Vakuums ϵ_0 , dem elektrischen Feld \vec{E} und der Suszeptibilität χ_e , welche die Polarisierbarkeit eines Materials beschreibt. Dies führt zu den möglichen Umformungen nach Gleichung 2-4. Weitere Ursachen für die Polarisation sind die pyroelektrische oder piezoelektrische Polarisation. Die elektrische Feldstärke und die dielektrische Verschiebung sind i. A. zeitabhängige Größen, deren

Zerlegung nach Frequenzen durch die Fourier-Darstellung gewonnen werden kann. Weiterhin sind diese nach Gleichung 2-3 über das Produkt aus frequenzabhängiger relativer Dielektrizitätskonstante und Permittivität des Vakuums $\epsilon_0\epsilon_r(\omega)$ verknüpft. Hierbei ist $\epsilon_r(\omega)$ für isotrope Medien und kubische Kristalle ein Skalar. Die elektrische Suszeptibilität hängt mit der relativen Permittivität, wie in Gleichung 2-5 beschrieben, zusammen.

$$\vec{D} = \epsilon_0\vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0\vec{E} + \epsilon_0\chi_e\vec{E} = (1 + \chi_e)\epsilon_0\vec{E} = \epsilon_r\epsilon_0\vec{E} \quad (2-4)$$

$$\epsilon_r = \chi_e + 1 \quad (2-5)$$

Durch das Zusammenfügen von elektrischen und dielektrischen Eigenschaften aufgrund von Wechselfeldern lässt sich die Leitfähigkeit als frequenzabhängige, verallgemeinerte Leitfähigkeit $\vec{\sigma}$ (Gleichung 2-6) bzw. die Dielektrizitätskonstante als verallgemeinerte Dielektrizitätskonstante $\vec{\epsilon}$ (Gleichung 2-7) ausdrücken.

$$\vec{\sigma} = \sigma - i\omega\epsilon_0\epsilon \quad (2-6)$$

$$\vec{\epsilon}(\omega) = \epsilon(\omega) - i\sigma/\epsilon_0\omega \quad (2-7)$$

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega) \quad (2-8)$$

Die Permittivität $\epsilon(\omega)$ ist eine komplexe Größe ohne Dimension und nach Gleichung 2-8 in Realteil $\epsilon'(\omega)$ und Imaginärteil $\epsilon''(\omega)$ zerlegbar. Anhand der Kramers-Kronig-Relationen sind der Real- und Imaginärteil ineinander umrechenbar, wenn der jeweils andere Teil im gesamten Frequenzraum bekannt ist [35, 36]. Die Umrechenbarkeit von Real- in Imaginärteil und umgekehrt ergibt sich aus der Tatsache, dass die Kramers-Kronig-Relationen ein Spezialfall der aus der Funktionalanalysis bekannten Hilbert-Transformationen sind. Die Hilbert-Transformationen gelten für bestimmte und im gesamten Bereich x bekannte komplexe Funktionen $Z(x)$ und ermöglichen es, deren Imaginärteil aus ihrem Realteil zu berechnen, sowie umgekehrt. Weiterhin sind alle von den Kramers-Kronig-Relationen abgeleiteten Funktionen und daraus extrahierte Größen, darunter die Impedanz [37], transformierbar. Für die Kramers-Kronig-Relationen ist Kausalität vorausgesetzt, und somit das Prinzip, dass eine Wirkung ihrer Ursache nicht vorangehen kann [38].

Das dielektrische Spektrum

In Abbildung 2.3 ist die dielektrische Antwort beider Komponenten der relativen Permittivität ($\epsilon'(\omega)$ und $\epsilon''(\omega)$) über den gesamten Frequenzraum ω dargestellt. Der Realteil ϵ' ist im oberen Teilbereich und der Imaginärteil ϵ'' im unteren Teilbereich abgebildet. Weiterhin ist die entsprechende

Suszeptibilität angegeben. Angenommen wird ein fiktives Material, das alle Arten von Polarisationen aufweist und somit sowohl polar ist, als auch Raumladungen aufweist. Die Phänomene gliedern sich beginnend bei hohen Frequenzen nach der unten folgenden Beschreibung in elektronische Polarisation, ionische Polarisation, Orientierungspolarisation und Raumladungseffekte.

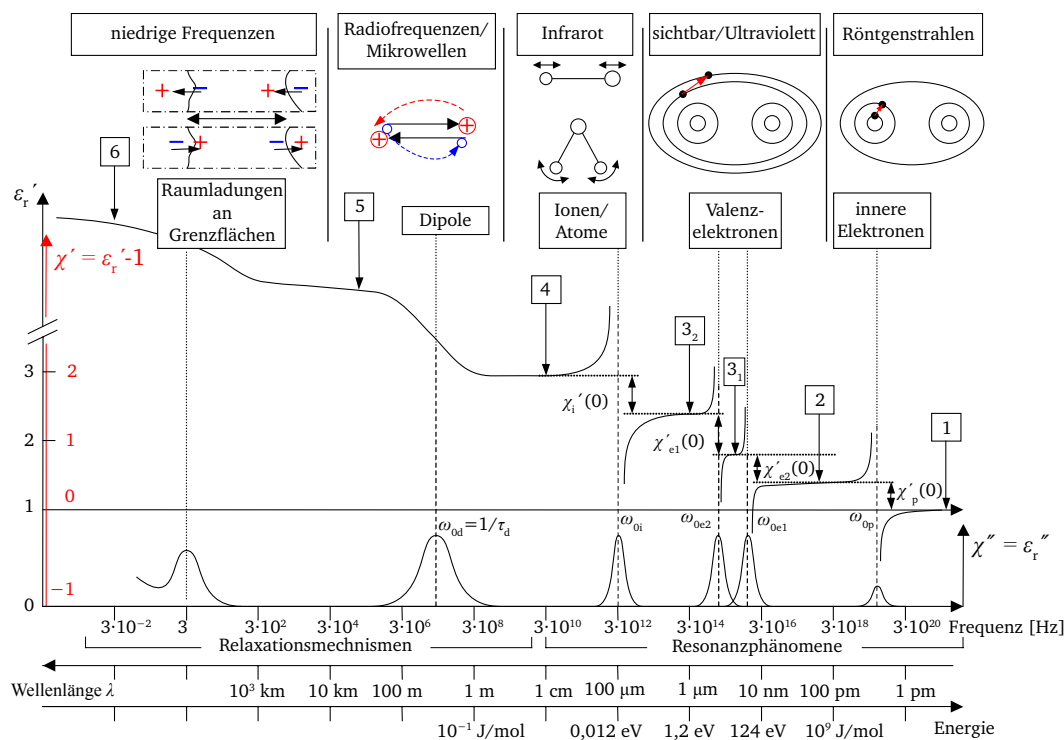


Abbildung 2.3: Dielektrisches Spektrum nach [39].

- 1 $\omega > 10^{19}$ Hz: Die Frequenz der Oszillation ist für alle polarisierbaren Elemente zu hoch, sodass diese dem Feld nicht folgen können und die relative Permittivität gegen 1 geht. Die Permittivität entspricht somit der Permittivität des Vakuums.
- 2 $\omega < 10^{19}$ Hz: Die Elektronen der inneren Schalen können dem elektrischen Feld folgen und verschieben sich relativ zum positiv geladenen Atomkern. Es erfolgt Absorption bei der Resonanzfrequenz ω_{0p} . Die elektronische Polarisation ist nahezu temperaturunabhängig, da für ihre Größe der Atomradius ausschlaggebend ist, der ebenfalls temperaturunabhängig ist.
- 3 Nahe dem Bereich des optischen Spektrums tragen auch die Valenzelektronen zur Polarisation bei, und es kann zu weiteren Resonanzeffekten kommen (ω_{0e1} und ω_{0e2}).
- 4 $\omega \approx 10^{12}$ Hz: Im Fall von Materialien mit ionischen Bindungen liefert die Verschiebung der positiv und negativ geladenen Untergitter gegeneinander einen Beitrag zur Polarisation. Dieses Resonanzphänomen ist aufgrund der thermischen Ausdehnung des Kristallgitters geringfügig temperaturabhängig.
- 5 $\omega \approx 10^7$ Hz: Die Orientierungspolarisation beschreibt die Ausrichtung permanenter Dipole durch das elektrische Feld. Die formelle Beschreibung dieser Relaxation wird weiter unten gegeben.

- 6 $\omega < 10^4$ Hz: Die Grenzflächenpolarisation wird durch eine räumliche Variation der Ladungsträgerdichte hervorgerufen, die eine Raumladungszone hervorruft. Ursache für Raumladungseffekte können z.B. elektrisch leitende Körner mit isolierenden Korngrenzen bei Keramiken oder die Injektion von Ladungsträgern in Isolatoren über einen Ohm'schen Kontakt sein.

Es bleibt anzumerken, dass sich vor allem die Orientierungspolarisation und Raumladungseffekte bei realen Systemen im Frequenzraum überlagern. Für die in dieser Arbeit betrachteten Prozesse und Frequenzen spielen die Resonanzphänomene nur eine untergeordnete Rolle, weshalb im Folgenden nur auf die Relaxationsprozesse detaillierter eingegangen wird.

Intrinsische und extrinsische Verluste

Alternativ zu der Einteilung von Verlusten anhand des Frequenzraums kann eine Gliederung auch über die Betrachtung von extrinsischen und intrinsischen Verlustmechanismen durchgeführt werden. Zur Übersicht über die hauptsächlich auftretenden Mikrowellenverluste eines Dielektrikums in paraelektrischer Phase sind diese in Abbildung 2.4 nach Gevorgian [31] kategorisiert.

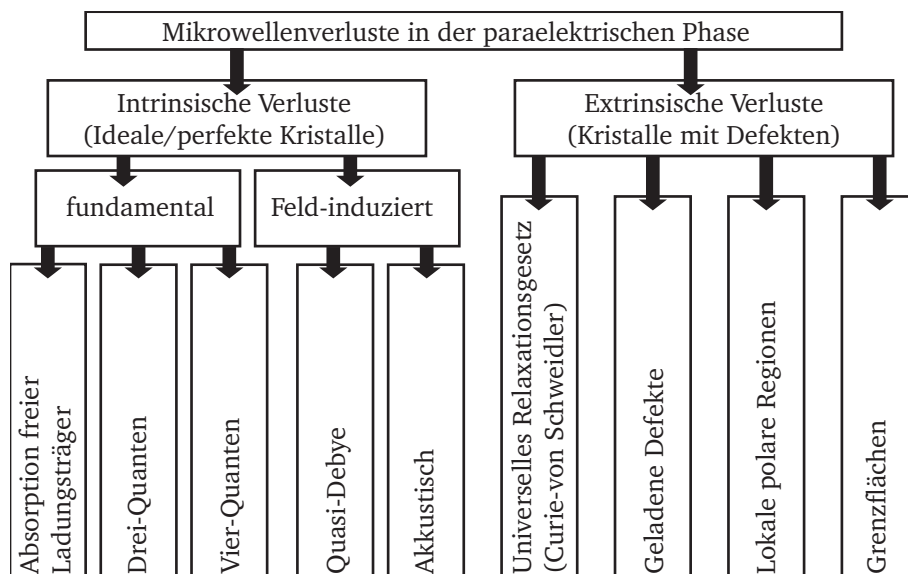


Abbildung 2.4: Übersicht der verschiedenen Verlustmechanismen eines paraelektrischen Dielektrikums nach [31].

Die extrinsischen Verluste haben ihren Ursprung vor allem in Defekten der Kristallstruktur. Da die Konzentration der Defekte über die Abscheidungsmethode und -parameter veränderbar ist, besteht hier auch eine gewisse Möglichkeit der Einflussnahme. Der universelle Relaxationsmechanismus geht auf Curie-von Schweidler zurück und gilt generell für alle Dielektrika [40]. Auf diese Theorie wird weiter unten eingegangen. Für gewöhnlich spielen geladene Defekte eine tragende Rolle, da diese als geladene Punktdefekte oder geladene Versetzungen ein lokales elektrostatisches Feld aufbauen. Ebenso können jedoch neutrale Defekte einen Einfluss ausüben, wenn dadurch die Kristallsymmetrie gestört wird oder ein lokaler Dipol entsteht.

Die intrinsischen Verluste haben ihren Ursprung in der generellen Wechselwirkung von Phononen mit dem angelegten Wechselfeld und sind auch in idealen Kristallen zu beobachten. Hierbei ist die Energie des Wechselfeldes $\hbar\omega$ jedoch weitaus geringer als die Eigenfrequenz der im Material vorliegenden Phononen, was zu Mehrphononenprozessen führt. Bei der Wechselwirkung eines $\hbar\omega$ -Quants mit zwei bzw. drei Phononen wird von 3- bzw. 4-Quanten-Prozessen gesprochen [6, 41–43].

$$\tan \delta = \sum_i \tan \delta_i \quad (2-9)$$

Grundsätzlich gilt bei der Betrachtung dielektrischer Verluste, dass sich der gesamte Verlust aus der Summe der einzelnen involvierten Verlustmechanismen nach Gleichung 2-9 zusammensetzt, und somit Superpositionsprinzip. Aus diesem Zusammenhang ist ersichtlich, dass immer der Mechanismus, der zum stärksten Verlust führt, für den Gesamtverlust entscheidend ist. Die intrinsischen Verluste werden generell von den extrinsischen Verlusten überschritten. Daher besitzen erstere Mechanismen keinen weitreichenden Einfluss auf die Interpretation von frequenzabhängigen Impedanzdaten dieser Arbeit. Daher wird für detaillierter Betrachtungen auf weiterführende Literatur verwiesen [6, 31, 42]. Es ist möglich über die Abhängigkeit des Verlusttangens vom angelegten Feld zu erkennen, ob ein intrinsischer oder extrinsischer Verlustmechanismus überwiegt. Während ein intrinsischer Verlustmechanismus mit steigendem elektrischen Feld zunimmt, wird der Einfluss eines extrinsischen Mechanismus schwächer [12].

Zum Aufbau eines Verständnisses für die physikalische und formelle Beschreibung der intrinsischen Verluste ist es hilfreich, zunächst idealisierte Prozesse wie die Debye-Relaxation mit einer einzelnen Relaxationszeit vorzustellen, um anschließend diese Theorie um symmetrische oder asymmetrische Verteilungen von Relaxationszeiten zu erweitern. Nach der Präsentation des auf Verteilungsfunktionen bezogenen Formalismus sollen die Theorien zum universellen Relaxationsgesetz nach Curie-von Schweidler und Jonscher diskutiert werden. Die Betrachtung der Relaxationsprozesse schließt mit einer Zusammenfassung der Theorien und einer Übersicht des für die Auswertung in dieser Arbeit notwendigen Formalismus.

Relaxation mit singulärer Relaxationszeit (Debye-Relaxation)

Die für elektrochemische Untersuchungen ausschlaggebende Zeitskala beginnt bei $> 1\mu\text{s}$; bei frequenzabhängigen Messungen entspricht dies einem Frequenzbereich von $< 10^6$ Hz. In diesem Frequenzbereich kommt es nach Abbildung 2.3 zu Relaxationsprozessen der relativen Permittivität. In der folgenden theoretischen Betrachtung soll nur eine Art der Relaxation – diejenige der Orientierungspolarisation – betrachtet werden. Raumladungseffekte werden vernachlässigt.

Ausgehend von einem hohen Plateauwert des Realteils der Permittivität bei geringen Frequenzen zeichnet sich ein Relaxationsprozess durch ein stetiges Absinken von ϵ'_r mit steigenden Frequenzen zu einem niedrigeren Plateauwert aus. Schematisch ist dies in Abbildung 2.3 mit einem Plateau der Permittivität vor und nach der Relaxation, welche bei etwa $3 \cdot 10^7$ Hz stattfindet, dargestellt. In

diesem Bereich erfährt der Imaginärteil der Permittivität ein Maximum. Die Permittivität, die den niedrigeren Plateauwert im Realteil ausbildet, wird im Folgenden als Hochfrequenz-Permittivität ϵ_∞ bezeichnet. Die zugehörige Polarisation P_∞ , welche in Gleichung 2-10 gegeben ist, setzt sich aus den Komponenten der elektronischen und ionischen Polarisation zusammen. Die statische Polarisation P_s (Gleichung 2-11) ergibt sich aus dem hohen Plateauwert bei niedrigen Frequenzen und ist dann die Summe aus Hochfrequenz- und Orientierungspolarisation.

$$P_\infty = \epsilon_\infty \epsilon_0 E - \epsilon_0 E \quad (2-10)$$

$$P_s = \epsilon_s \epsilon_0 E - \epsilon_0 E \quad (2-11)$$

Die statische Polarisation und die Hochfrequenz-Polarisation sind über die zeitabhängige Orientierungspolarisation $P'(t)$ nach Gleichung 2-12 verknüpft, wenn eine ausreichende Wartezeit erreicht ist. Um diesen Sachverhalt klarer darzustellen, sind in Abbildung 2.5 das elektrische Feld als Kastenpotential und die zugehörige Polarisation im Zeitraum dargestellt.

$$P_s = P_\infty + P'(t = \infty) \quad (2-12)$$

Die Hochfrequenz-Polarisation wird als eine sich nahezu instantan einstellende Polarisation angesehen, während die statische Polarisation den Sättigungswert nach ausreichend langer Wartezeit darstellt. Liegt die Periodendauer des angelegten Feldes unterhalb der für die vollständige Ausbildung der Orientierungspolarisation benötigten Zeit, so gilt $P_\infty + P'(t) < P_s$. In diesem Fall liegt auch der mittels Impedanzspektroskopie bestimmte Wert $\epsilon(\omega)$ innerhalb des von ϵ_s und ϵ_∞ aufgespannten Intervalls [44].

Zur Bestimmung des frequenzabhängigen Verlaufs der Permittivität $\epsilon(\omega)$ ist neben der zeitabhängigen Orientierungspolarisation noch die Annahme einer einfachen Relaxationszeit τ notwendig. Die

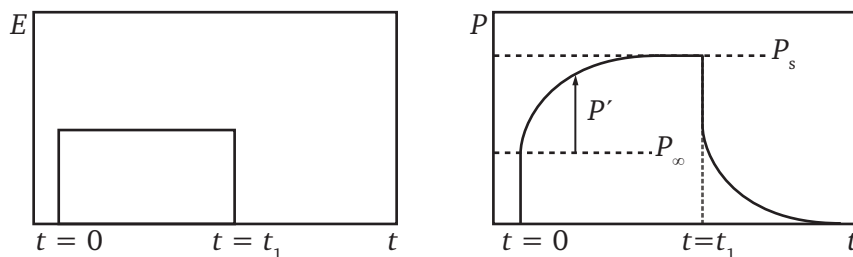


Abbildung 2.5: Schematischer Verlauf der Orientierungspolarisation infolge des Anlegens eines elektrischen Feldes. Bei $t = 0$ wird das elektrische Feld angelegt und bei $t = t_1$ wieder entfernt. Unmittelbar nach Anlegen des elektrischen Feldes erfolgt die Polarisation P_∞ resultierend aus der Hochfrequenz-Permittivität ϵ_∞ . Nach ausreichender Wartezeit ergibt sich die Gesamtpolarisation P_s mit der statischen Permittivität ϵ_s .

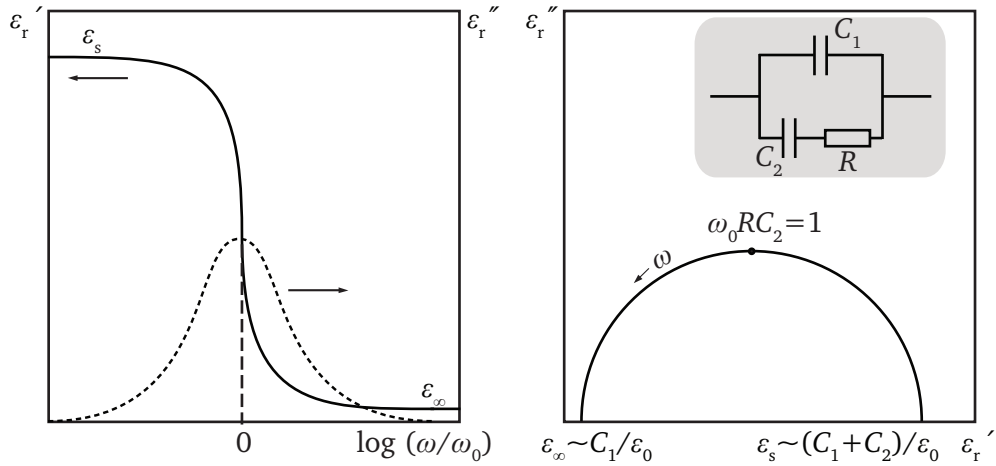


Abbildung 2.6: Real- und Imaginärteil der komplexen Permittivität als Funktion der normierten Kreisfrequenz und Auftragung der Permittivität in der komplexen Ebene für Debye-Relaxation. Die zu ϵ'' und ϵ' gehörigen Frequenzen ω zur Aufstellung der Ortslinie bei komplexer Auftragung steigen in Richtung Nullpunkt der Ortslinie an. Weiterhin ist das für die Debye-Relaxation äquivalente Ersatzschaltbild angegeben.

Herleitung hierfür ist unter Hinzunahme einer Laplace-Umwandlung und Differentiation in [34] Seite 30 ff. gegeben und führt auf die Gleichung für die sogenannte Debye-Relaxation (Gleichung 2-13). Diese Gleichung kann über Aufteilung nach Real- und Imaginärteil zu Gleichung 2-14 umgeformt werden.

$$\epsilon(\omega) - \epsilon_\infty = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (2-13)$$

$$\epsilon(\omega) - \epsilon_\infty = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} - i \frac{\omega\tau(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2-14)$$

Die graphische Darstellung der Debye-Relaxation ist in Abbildung 2.6 gezeigt. Der Realteil der Permittivität weist die Form eines Relaxationsprozesses auf und senkt sich von der statischen Permittivität ϵ_s bei niedrigen Frequenzen auf die Hochfrequenz-Permittivität ϵ_∞ ab. Aufgrund dieses Dämpfungsprozesses erscheint im Imaginärteil der Permittivität, der auch als Verlust bezeichnet wird, bei der inversen Relaxationszeit $\omega_0 = \tau^{-1}$ ein Maximum, welches symmetrisch gegenüber $\log(\omega/\omega_0)$ ist.

Bei der Auftragung von ϵ'' über ϵ' ergibt sich die in der Literatur als Ortslinie bezeichnete Kurve. Diese Ortslinie zeichnet sich bei der Debye-Relaxation durch die Ausbildung eines perfekten Halbkreises mit Mittelpunkt auf der Achse des Realteils aus. Die Schnittpunkte der Ortslinie mit der Achse des Realteils erfolgen bei $\epsilon' = \epsilon_\infty$ und $\epsilon' = \epsilon_s$.

Alternativ kann die Debye-Relaxation auch über ein passendes Ersatzschaltbild, welches in Abbildung 2.6 dargestellt ist, ausgedrückt werden. Dieses ist über eine Reihenschaltung von Kondensator (C_2) und Widerstand R , die parallel zu einem weiteren Kondensator (C_1) liegen, aufgebaut. Mit

den Beziehungen $\tau = RC_2$ und $\epsilon = Y/i\omega C_0$ kann dann die Debye-Relaxation von der Permittivitäts-Schreibweise in die Admittanz Y umgeformt werden. Dabei entspricht C_2 dem Ausdruck $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\epsilon_0$ und C_1 entspricht $\epsilon_\infty\epsilon_0$. Die Admittanz kann mit Hilfe von Gleichung 2-15 ausgedrückt werden.

$$Y = \frac{\omega^2 RC_2}{1 + \omega^2 R^2 C_2^2} + i \frac{\omega C_2}{1 + \omega^2 R^2 C_2^2} + i\omega C_1 = Z^{-1} \quad (2-15)$$

Näheres zu den einzelnen Schreibweisen (Impedanz Z , Admittanz Y , Modulus M oder Permittivität ϵ) sowie deren Umformung wird in Kapitel 3.5 erläutert. Ob sich in der komplexen Ebene ein Halbkreis ausbildet oder nur ein kleiner Teil dessen erkennbar ist, hängt von dem betrachteten Messbereich der Frequenz, den Werten von C_1 , C_2 und R , sowie der betrachteten Schreibweise ab. Dies ist in Abbildung 2.7 veranschaulicht. Der Frequenzbereich wurde im Bereich von 40 Hz bis 5 MHz gewählt. Die Parameter für die unterschiedlichen berechneten Ortslinien sind in Tabelle 2.1 angegeben.

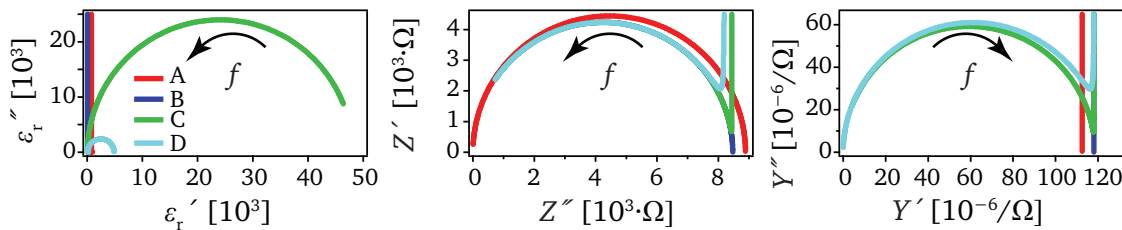


Abbildung 2.7: Simulation von Impedanzdaten mit Debye-Relaxation nach Abbildung 2.6. Der Vergleich von ϵ , Z und Y wird mit den in Tabelle 2.1 angegebenen Parametern durchgeführt. Je nach Größe der Werte von C_1 , C_2 und R ist die Ausbildung eines Kreises erkennbar.

Tabelle 2.1: Parameter zur Simulation der Impedanzdaten mit Debye-Relaxation. Es ist angegeben, in welcher Auftragsweise die Ortslinie im untersuchten Frequenzraum einen Kreis bildet.

Simulation	C_1 [F]	C_2 [F]	R [Ω]	Kreis in ϵ	Kreis in Z	Kreis in Y
A	$1,5 \cdot 10^{-09}$	$8,9 \cdot 10^{-04}$	8500	–	ja	–
B	$1,5 \cdot 10^{-10}$	$8,9 \cdot 10^{-04}$	8500	–	ja	–
C	$1,5 \cdot 10^{-10}$	$8,9 \cdot 10^{-08}$	8500	ja	ja	ja
D	$1,5 \cdot 10^{-10}$	$8,9 \cdot 10^{-10}$	8500	ja	ja	ja

In Abbildung 2.7 ist zu erkennen, dass sich bei Betrachtung der Permittivität und hinreichend hohem Unterschied zwischen C_1 und C_2 aus dem Halbkreis der Ortslinie eine Gerade linksseitig des sonst zu erwartenden Halbkreises entwickelt. Dagegen bildet sich für alle Parameterkombinationen bei Betrachtung der Impedanz ein Halbkreis aus, wobei teilweise eine zusätzliche Gerade rechts des Halbkreises erkennbar ist. Diese Gerade bei geringen Frequenzen ist dem Einfluss von C_2 zuzuordnen. Für die Berechnungen wurde ein relativ kleiner Widerstand R gewählt, damit die Halbkreise im betrachteten Frequenzbereich gut erkennbar sind. Bei Verwendung von für BST üblichen Werten für R im Bereich von $> 10^{12} \Omega$ (siehe Abbildung 7.14) wäre nur ein sehr kleiner Teil des Halbkreises

bei der Auftragung von Z'' über Z' bei kleinen Werten von Z' erkennbar, welcher annähernd einer Geraden entspricht. Daraus resultiert dann auch, dass der Wert von C_2 im betrachteten Frequenzbereich keinen Einfluss auf die Messung liefert und somit für die spätere theoretische Betrachtung des erwarteten Verlaufs der dielektrischen Charakteristik von Pt/BST/Elektrode-Systemen nicht relevant ist und aus dem Ersatzschaltbild entfernt werden kann. Für die vollständige Betrachtung der Theorie nach Debye ist C_2 jedoch notwendig.

Relaxation mit einer Verteilung von Relaxationszeiten

Die Debye-Theorie unter Annahme einer einzelnen Relaxationszeit wurde für nahezu ideale Systeme wie polare Gase oder verdünnte Lösungen polarer Flüssigkeiten entwickelt. Bei der Messung transienter Ströme dielektrischer Schichten wird jedoch deutlich, dass sich diese nicht nach der von Debye aufgestellten Gleichung 2-13, sondern nach der leicht modifizierten Gleichung 2-16 verhalten. Diese Gleichung ist rein empirisch, wurde zuerst 1941 von Cole und Cole [45] aufgestellt und beinhaltet eine zusätzliche Konstante α_{CC} , welche Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann. Cole und Cole erkannten, dass sich der Kreismittelpunkt bei Auftragung der Ortslinie in der komplexen Ebene für reale Systeme häufig von der Achse des Realteils in den vierten Quadranten verschiebt. Hierbei stellt $\alpha_{CC} \cdot \pi/2$, wie in Abbildung 2.8 dargestellt, den Winkel zwischen der Achse des Realteils und der Geraden vom Ursprung zum Kreismittelpunkt in der komplexen Ebene dar. Die Ortslinie wird dann als niedergedrückter³ Halbkreis bezeichnet. Gleichung 2-16 geht in Gleichung 2-13 über, wenn $\alpha_{CC} = 0$ gilt. Somit ist die Debye-Theorie ein Grenzfall von Gleichung 2-16.

$$\epsilon(\omega) - \epsilon_{\infty} = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})}{(1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha_{CC}})} \quad \text{mit } 0 < \alpha_{CC} < 1 \quad (2-16)$$

Ausgangspunkt für die empirische Beschreibung nach Cole-Cole ist die Annahme einer Verteilung von Relaxationszeiten nach Gleichung 2-17 mit der Verteilungsfunktion $g(\tau)$ anstelle einer einzelnen Relaxationszeit. Die Funktion $g(\tau)$ liegt hierbei normiert vor.

$$\epsilon(\omega) - \epsilon_{\infty} = \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau_0} g(\tau) d\tau \quad \text{mit} \quad \int_0^{\infty} g(\tau) d\tau = 1 \quad (2-17)$$

Je stärker α_{CC} gegen 1 geht, desto mehr weicht die Verteilungsfunktion (siehe Abbildung 2.8 links) auf, und desto stärker wird die Ortslinie herabgedrückt. Die dielektrische Antwort nach Cole und Cole kann zu einem Ersatzschaltbild zerlegt werden, welches vergleichbar zu dem der Debye-Theorie ist und anstatt eines Widerstands ein sogenanntes „constant-phase element“ (CPE) beinhaltet. Dieses CPE zeichnet sich durch eine frequenzunabhängige Phase aus. Während mikroskopische Ursachen

³ engl.: depressed

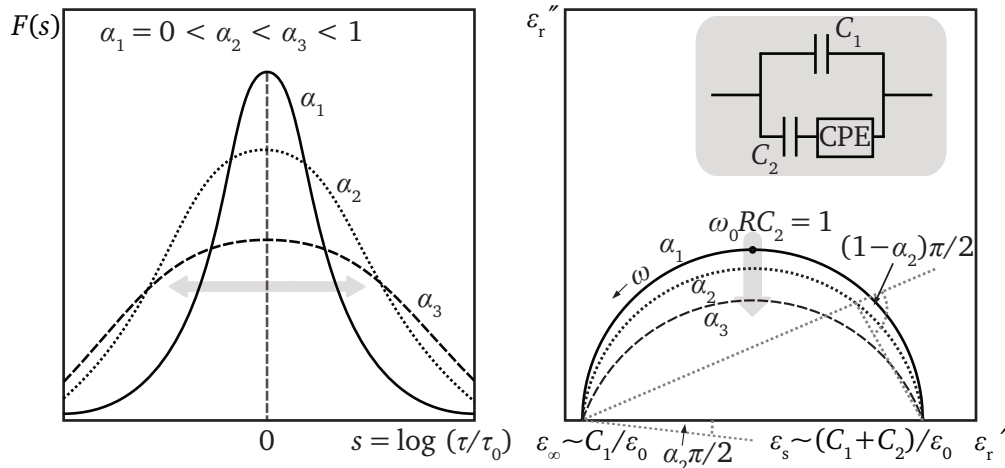


Abbildung 2.8: Verteilungsfunktion $F(s)$ in Bezug auf die Verteilung der Relaxationszeit nach Cole-Cole für verschiedene Werte von α und die daraus resultierende Auftragung der Ortslinie in der komplexen Ebene. Weiterhin ist die graphische Ermittlung von $\alpha \cdot \pi/2$ und das für die Relaxation nach Cole-Cole verallgemeinerte Ersatzschaltbild angegeben. Es gilt hierbei $\alpha = \alpha_{CC}$ nach der Definition von Cole-Cole.

für die Verteilung von Relaxationszeiten und das Auftreten eines CPE im Folgenden vorgestellt werden sollen, findet die formelle Beschreibung eines CPE, die eine Auswertung von Impedanzdaten ermöglicht, im Anschluss an die Betrachtung von Verteilungsfunktionen statt.

In der Literatur werden als Möglichkeiten für das Auftreten eines CPE Grenzflächen- und Volumeneffekte diskutiert [34, 46]. Zu den Grenzflächeneffekten zählt das Vorhandensein einer mikroskopisch verteilten Material- oder Bauteileigenschaft wie zum Beispiel der Rauheit des Elektrodenmaterials. Hierdurch kann es zu einer nicht vollständig flachen und gleichförmigen Grenzfläche kommen. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 2.9 eine V-förmige Einkerbung an der Grenzfläche von Elektrode zu Elektrolyt dargestellt. Das in der Einkerbung vorhandene Material kann zu einer inhomogenen Stromleitung aufgrund von zusätzlichen Widerständen und Kapazitäten führen, welche durch ein CPE ausgedrückt werden können.

Weitaus häufiger können Volumeneffekte ein frequenzabhängiges Verhalten, das über ein „constant-phase element“ beschrieben werden muss, hervorrufen. Hierbei können die Ursachen von einer frequenzabhängigen Dispersion [47], über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, einer Variation der Zusammensetzung [48] und Gitterrelaxationen bis zu frequenzabhängigen Transporteigenschaften reichen [34, 49–51]. Letzteres kann in ungeordneten Materialien wie amorphen Halbleitern oder ionischen Leitern beobachtet werden [34]. Es wird eine Verteilung von Energiebarrieren angenommen und

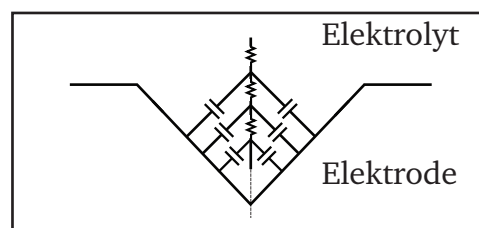


Abbildung 2.9: Modell einer V-förmigen Kerbe als Ursache für das Auftreten eines frequenzabhängigen Verhaltens, das die Einführung eines CPE bedingt.

eine Betrachtung über die Wartezeit für einen Sprung durchgeführt. Hierbei ist die Wartezeit für tiefe Fallen hoch (vergleichbar mit einer geringen Beweglichkeit) und für flache Fallen gering (hohe Beweglichkeit). Nach Macdonald [34] kann auch die Struktur des Materials einen Einfluss haben und so z. B. eine polykristalline Probe eine Frequenzdispersion aufweisen. Die in der Literatur am weitesten verbreiteten Theorien gehen auf Curie-von Schweidler [40], Davidson und Cole [52], Macdonald [34, 53], Jonscher [54], Havriliak-Negami [55], Warburg [56], Williams-Watts [57] und Guo [58] zurück.

Relaxation mit einer Verteilung von Aktivierungsenergien

Der physikalische Ursprung eines Potenzgesetzes nach Cole-Cole kann nach Macdonald auch auf eine Verteilung von Aktivierungsenergien zurückgeführt werden [34]. In der Literatur gibt es daher zahlreiche Vergleiche von Berechnungen, die von einer Verteilung von Relaxationszeiten (DRT⁴) oder einer Verteilung von Aktivierungsenergien (DAE⁵) ausgehen. Der Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie E_A und einer Relaxationszeit τ ist in Gleichung 2-18 gegeben.

$$\tau_0 = \tau^* \exp(E_A^*/k_B T) \quad (2-18)$$

Hierbei bedingt eine Verteilung von Aktivierungsenergien eine Verteilung von Relaxationszeiten, sodass diese Theorie wieder in einer Beschreibung anhand der Gleichung von Cole-Cole und somit in dem gleichen Frequenzverhalten der dielektrischen Antwort mündet. Die Beschreibung der frequenzabhängigen Permittivität folgt dann Gleichung 2-19.

$$\epsilon(\omega) - \epsilon_\infty = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau^* \exp(E_A^*/k_B T)} g(E) dE \quad \text{mit} \quad \int_{-\infty}^{\infty} g(E) dE = 1 \quad (2-19)$$

Eine Verteilung von Aktivierungsenergien ist nach Wang und Bates [59] immer dann gegeben, wenn ein physikalischer Prozess wie ein ionischer Hopping-Prozess beschrieben werden soll. Nach [60] ist es wohl wahrscheinlicher, dass ein DAE ein DRT hervorruft, als dass das DRT direkt vorliegt. Das Konzept ist insofern für diese Arbeit besonders interessant, als es dadurch möglich sein sollte, die frequenzabhängigen Messdaten mit Kenntnissen über die Position von Energiezuständen innerhalb der Bandlücke eines Halbleiters und die Lage des Fermi-niveaus zu verbinden.

Neben der Stauchung des Kreises in komplexer Auftragung der Permittivität durch Verschiebung des Kreismittelpunkts in den vierten Quadranten und Einfügen einer exponentiellen Verteilung von Relaxationszeiten ist es darüber hinaus möglich, einen asymmetrischen, gestauchten Kreis über theo-

⁴ engl.: distributed relaxation time

⁵ engl.: distributed activation energy

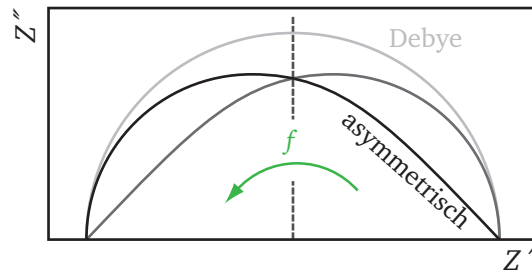


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung zweier Ortslinien in Impedanz-Schreibweise für eine asymmetrische Verteilungen von Relaxationszeiten im Vergleich zum Debye-Verhalten [60].

retische Betrachtungen zu erhalten. Hierfür ist die Betrachtung einer asymmetrischen Verteilung der Relaxationszeiten bzw. Aktivierungsenergien notwendig. Die Ortslinie in komplexer Ebene weist dann zu hohen bzw. geringen Frequenzen einen idealen Kreis und im jeweils anderen Frequenzbereich einen asymptotischen Verlauf mit $\alpha_{CC} \cdot \pi/2$ auf. Dies kann auch durch den Cole-Davidson Ausdruck [34, 52] mittels Impedanz-Schreibweise beschrieben werden und ist schematisch in Abbildung 2.10 dargestellt.

Curie-von Schweidler-Verhalten

Das Curie-von Schweidler-Verhalten geht auf die Arbeiten von Curie (1889) und von von Schweidler (1907) [40] zurück. Hierbei wurde erkannt, dass sich die Polarisations-Ladungs-Stromdichte $j_R(t)$ aus einer Summe von exponentiell verteilten Relaxationszeiten und einem Hochfrequenzanteil aufgrund von ionischer und elektronischer Polarisation – angegeben als δ -Funktion – zusammensetzt. Gleiches gilt auch für die Entlade-Stromdichte. Die Nutzung des Superpositionsprinzips ist anhand einer Reihe von Relaxationsströmen mit unterschiedlichen Abklingzeiten in Abbildung 2.11 vorgestellt. Hierbei folgt aus der Summe der einzelnen Relaxationsprozesse eine zeitabhängige Stromdichte, die einem Potenzgesetz mit dem Exponenten α_{CVS} folgt (Gleichung 2-20).

$$j_R(t) = \beta t^{-\alpha_{CVS}} + \delta(t) \quad (2-20)$$

Das entsprechende Ersatzschaltbild einer Serie von RC-Gliedern mit einer Verteilungsfunktion von Relaxationszeiten ist ebenfalls in Abbildung 2.11 dargestellt. Dieses kann in ein CPE überführt werden. Das in Abbildung 2.11 abgebildete Ersatzschaltbild mit CPE entspricht dem in dieser Arbeit genutzten Ersatzschaltbild zum Anpassen der Impedanz-Messdaten. Die angefügte serielle Induktivität berücksichtigt hierbei mögliche Hochfrequenzeinflüsse des Messaufbaus.

In [23] ist unter Verwendung der Fourier-Transformation ein Bezug von Gleichung 2-20, welche die dielektrische Nachwirkung einer sprunghaften Spannungsänderung im Zeitraum beschreibt, zur formellen Beschreibung im Frequenzraum gegeben. Hierbei wird deutlich, dass Gleichung 2-16 zur Beschreibung der dielektrischen Antwort nach Cole-Cole und das Curie-von Schweidler-Verhalten dieselbe Form, ausgehend von einer Verteilung von Relaxationszeiten, beschreiben [11, 23, 61–63]. Allerdings geschieht dies bei Cole-Cole im Frequenzraum und bei Curie-von Schweidler im Zeitraum.

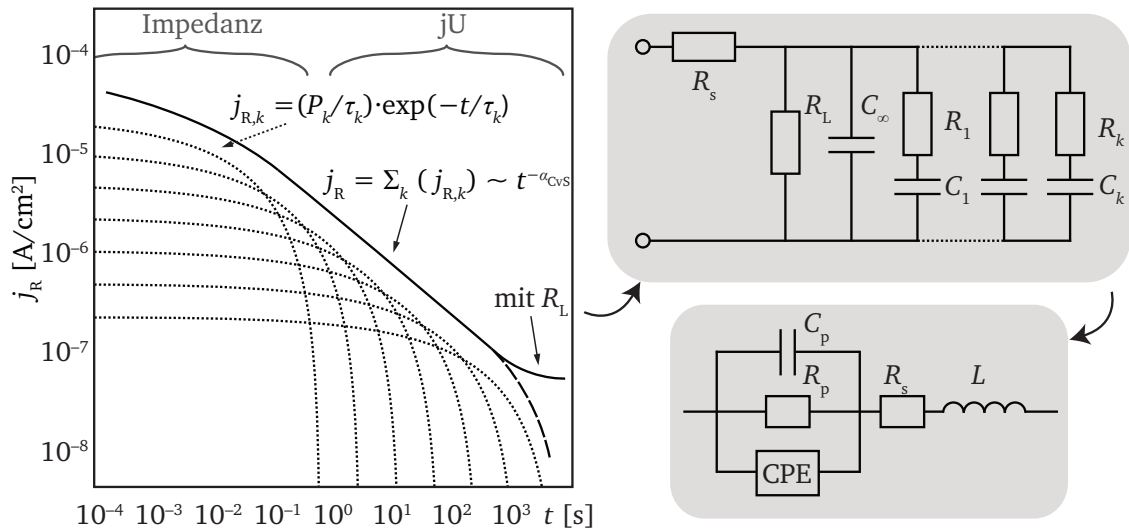


Abbildung 2.11: Links: Nicht-exponentieller Abfall des Gesamt-Relaxationsstroms aufgrund der Superposition einzelner exponentiell abfallender Relaxationsströme nach [11]. Bei langen Wartezeiten wird der Einfluss des Leckwiderstands deutlich. Oben rechts: Empirisches Ersatzschaltbild für einen dielektrischen Dünnschicht-Kondensator [11, 23, 34] mit den Komponenten C_∞ : Hochfrequenz-Kapazität, R_s : parasitäre serielle Widerstände, R_L : feldabhängiger Leckwiderstand, $R_k C_k$: Serie von in Reihe geschalteten Kondensator-Widerstand-Gliedern mit endlicher Länge. Bei der Umformung des Ersatzschaltbildes unter Berücksichtigung eines CPE (unten rechts) wird weiterhin eine serielle Induktivität L angefügt, um mögliche Hochfrequenzeinflüsse des Messaufbaus zu berücksichtigen.

Die Theorien werden dennoch in der Literatur teilweise unterschieden, was möglicherweise damit zu tun hat, dass Cole und Cole die ersten waren, die die Auftragung in komplexer Ebene verwendeten und das Potenzgesetz in der Permittivitäts-Schreibweise einführten.

Die Umformungen der Theorie von Curie-von Schweidler nach Waser [23] führen zudem auf eine weitere Erkenntnis, welche anhand von Gleichung 2-21 ersichtlich ist. Durch Bildung des Verhältnisses von Imaginär- und Realteil der Permittivität, welches den Verlustfaktor eines Systems $\tan \delta$ definiert, wird deutlich, dass der Verlust bei einer Verteilung von Relaxationszeiten eine frequenzunabhängige Größe darstellt. Stattdessen ist der Verlust eine Funktion der Potenz α_{CVS} , die für $\alpha_{CVS} \rightarrow 1$ gegen Null und für $\alpha_{CVS} \rightarrow 0$ gegen unendlich geht. Dies stimmt mit dem Konzept eines „constant-phase element“ überein, welches eine frequenzunabhängige Phase aufweist. Für die Optimierung eines dielektrischen Materials mit Curie-von Schweidler-Verhalten, also der Minimierung des Verlusttangens, ist somit ein Wert von α_{CVS} nahe 1 erforderlich. Dies entspricht einer möglichst engen Verteilung von Relaxationszeiten.

$$\tan \delta(\omega) = \left| \frac{\epsilon_r''(\omega)}{\epsilon_r'(\omega)} \right| = \left| \frac{\chi_r''(\omega)}{\chi_r'(\omega)} \right| = \cot\left(\frac{\alpha_{CVS}\pi}{2}\right) \quad (2-21)$$

$$\tan \delta(\omega) = \left| \frac{Z'(\omega)}{Z''(\omega)} \right| \quad (2-22)$$

Neben der Permittivitäts-Schreibweise in Gleichung 2-21 ist in Gleichung 2-22 der Ausdruck für den Verlustfaktor in Impedanz-Schreibweise gegeben. Real- und Imaginärteil sind hierbei aufgrund der Antiproportionalität von Impedanz und Permittivität vertauscht.

Universalität nach Jonscher

Die Theorie von Jonscher geht von dem Ansatz des in Gleichung 2-21 abgeleiteten frequenzunabhängigen Verlusttangens aus. Jonscher fasst dieses Verhalten vieler verschiedener Materialklassen, einen „flachen“ Verlust aufzuweisen, als ein universelles Verhalten auf. Berücksichtigt werden hierbei Werte für den Verlusttangens kleiner als 10^{-1} . Aufgrund des universellen Verhaltens wird diese Theorie auch als „universelle Antwort“ bzw. „Universalität“ bezeichnet. Ist ein Verlust frequenzunabhängig, so bedeutet dies nach Jonscher, dass aus dem Umkehren eines individuellen Dipols immer der gleiche Verlust relativ zum eingebrachten Energiebetrag resultiert. Einen physikalischen Erklärungsansatz liefert Jonscher in [64] mit dem sogenannten Abschirmungsmodell. In diesem Modell wird ein ionischer Dipol als ein geladenes lokalisiertes Ion angesehen, welches von ausgleichenden gegensätzlichen Ladungen umgeben ist. Diese Ladungen wirken wie eine Abschirmung des Dipols. Während das Ion sich bei anliegendem externen Wechselfeld instantan ausrichten kann, und sich somit die Dipolorientierung umdreht, sind die ausgleichenden Ladungen gezwungen, sich über Hüpf-Prozesse an die neue Ladungsverteilung anzupassen. Aufgrund des sich aufbauenden Gegenfeldes wird der Dipol geschwächt und die Zeitkonstante für die Ausrichtung des Dipols erhöht. Zudem kann das Umkehren eines Dipols aufgrund der Abschirmungsladungen auch die Dipole in unmittelbarer Umgebung beeinflussen und die effektive Dipoldichte muss miteinbezogen werden. Für den Fall einer geringen Dipoldichte folgt nach Jonscher eine ineffektive Abschirmung, sodass sich die Dipole untereinander beeinflussen, was zu einem kollektiven, universellen Verhalten führt. Ist die Dipoldichte jedoch hoch und die Abschirmung tritt in Kraft, so wechselwirken die Dipole untereinander nicht und es erfolgt ein Debye-ähnliches, individuelles Verhalten.

Dieser Beschreibung folgend lässt sich sagen, dass dipolare Verluste, wie sie in paraelektrischen Materialien vorherrschen, auf die Fähigkeit der Dipole zurückzuführen sind, sich im externen Feld zu reorientieren. Diese Fähigkeit wird durch die Energiebarrieren bestimmt, die die Beweglichkeit der ausgleichenden Ladungsträger beeinflussen. West beschreibt in [65] den Einfluss des dielektrischen Verhaltens nach Jonscher auf den Verlauf der frequenzabhängigen Steigung des Imaginärteils der Impedanz Z'' ($\partial \log Z'' / \partial \log f$) und des Modulus M'' ($\partial \log M'' / \partial \log f$), sowie die Lage deren Verlustmaxima. Diese Verläufe sind in Abbildung 2.12 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass für Debye-Verhalten die Steigungen oberhalb und unterhalb des Verlustmaximums von Z'' und M'' gleich 1 sind und die beiden Verlustmaxima auf dieselbe Frequenz fallen. Für das Verhalten nach Jonscher wird die Impedanz Z'' bei niedrigen Frequenzen und der Modulus M'' bei steigenden Frequenzen durch die Potenz n in Gleichung 2-23 [66] beeinflusst. Zudem werden die Verlustmaxima von Z'' und M'' im Frequenzraum getrennt.

$$Y = R^{-1} + i\omega C + A\omega^n + iB\omega^n \quad \text{mit } 0 < n < 1 \quad (2-23)$$

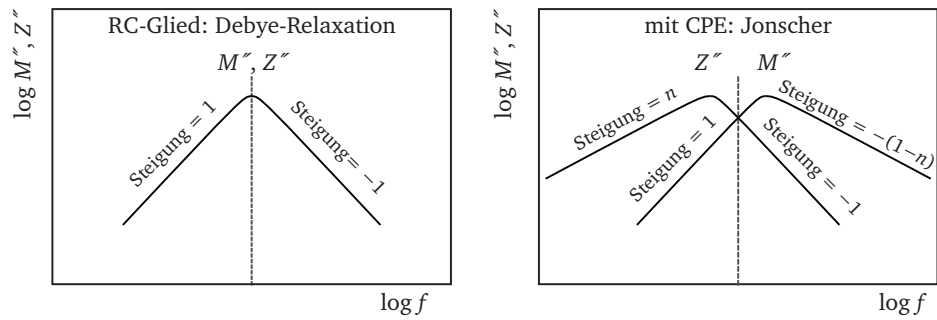


Abbildung 2.12: Schematische Frequenzabhängigkeit des Imaginärteils der Impedanz Z'' und des Modulus M'' für idealisiertes Verhalten nach Debye und für das Verhalten gemäß der Universalität, beschrieben durch Jonscher, nach West [65].

Die schematische Beschreibung der Frequenzabhängigkeit des Imaginärteils der Impedanz Z'' durch West ist insofern bedeutsam, da in dieser Veröffentlichung der Zusammenhang des Exponenten n mit der Steigung des Imaginärteils ($\partial \log Z'' / \partial \log f = n$) unterhalb der Resonanzfrequenz klar herausgestellt wird. Es wird deutlich, dass das frequenzabhängige Verhalten unterhalb der Resonanzfrequenz umso weiter von dem idealen Verhalten abweicht, je weiter n von 1 entfernt ist.

Zusammenfassung der Theorien zur Verteilung von Relaxationszeiten und formelle Beschreibung

Wie in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben, weisen viele reale Materialsysteme bei Untersuchung im Frequenzraum eine Verteilung von Relaxationszeiten auf. Als für die spätere Auswertung dieser Arbeit relevante Theorien wurden die Verteilungsfunktion von Relaxationszeiten (DRT) nach Cole-Cole bzw. Curie-von Schweidler, die Verteilungsfunktion von Aktivierungsenergien (DAE) nach Macdonald und das universelle Potenzgesetz nach Jonscher vorgestellt und diskutiert. Tabelle 2.2 gibt einen Überblick der zur Verfügung stehenden Literatur, sortiert nach den jeweils prägenden Autoren der einzelnen Theorien.

Tabelle 2.2: Übersicht der Theorien, die eine Verteilung von Relaxationszeiten und somit ein „constant-phase element“ (CPE) zur Beschreibung der frequenzabhängigen Impedanz annehmen.

Autoren	Ansatz	Quellen
Curie-von Schweidler, Cole-Cole	symmetrische DRT ⁴	[11, 40, 45, 58, 63]
Davidson und Cole	asymmetrische DRT ⁴	[52]
Macdonald	DAE ⁵ , CSD ⁶ /DSD ⁷	[59, 67–69]
Jonscher	Universalität	[54, 61, 65, 68, 70–72]

Bei der Betrachtung von Verteilungsfunktionen der Relaxationszeit wurde ersichtlich, dass jede mathematische Beschreibung in einer Formulierung mündet, bei der ein Exponent eingeführt wird, der als Potenz der Frequenz in die Beschreibung eingeht. Im Hinblick auf das notwendige Ersatzschaltbild wurde stets ein sogenanntes „constant-phase element“ verwendet, da dieses eine Zusammenfassung der Parallelschaltung von unendlich vielen parallel geschalteten seriellen Kondensator-

⁶ engl.: conductive-system dispersion

⁷ engl.: dielectric-system dispersion

Widerstand-Paaren ermöglicht, die eine Verteilungsfunktion von Relaxationszeiten ausdrücken. Im Folgenden soll nun die mathematische Beschreibung eines CPE vorgestellt werden und die Verknüpfung der einzelnen genannten Theorien vollzogen werden.

Allgemein zeichnet sich ein CPE durch eine frequenzunabhängige Phase aus, wie schon in Gleichung 2-21 deutlich wurde. Die Impedanz Z_{CPE} eines solchen CPE kann anhand von Gleichung 2-24 angegeben werden.

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{T(i\omega)^{\text{PHI}}} \quad (2-24)$$

Die Angabe dieser Gleichung erfolgt hierbei nach der Nomenklatur des Fit-Programms LEVMW, welches in dieser Arbeit verwendet wird. Eine ausführliche Beschreibung dieses Programms ist in Abschnitt 3.5 gegeben. Der Vorteil eines CPE ist nun, dass nur wenige Parameter (T und PHI) zur vollständigen Beschreibung benötigt werden. Hierbei ist PHI eine Potenz der Frequenz ω und im Bereich von $1 > \text{PHI} > -1$ definiert. Die idealen Bedingungen eines Kondensators, Widerstands oder einer Induktivität treten bei $\text{PHI} = 1, 0$ bzw. -1 ein. Der Parameter T beschreibt eine Konstante, welche für $\text{PHI} = 1$ einer Kapazität entspricht [73]. Aufgrund des dominanten kapazitiven Verhaltens der in dieser Arbeit betrachteten Bauteile ist nur eine Diskussion von PHI im Bereich von 0 bis 1 notwendig.

Mit der Einführung des Formalismus des Fit-Programms LEVMW ist es nun möglich, diesen mit dem Verhalten nach Cole-Cole, Curie-von Schweidler und Jonscher zu vergleichen. Hierzu sind in Gleichung 2-25 die jeweiligen Konstanten, die als Potenz der Frequenz ω oder Zeit t wirken, in Beziehung zueinander gesetzt. Im Bereich von $0 < \text{PHI} < 1$ lassen sich die Konstanten dann nach Gleichung 2-26 korrelieren.

$$Z_{\text{CPE}} \propto \omega^{-\text{PHI}} \leftrightarrow \epsilon \propto \omega^{\alpha_{\text{CC}}-1} \leftrightarrow j \propto t^{-\alpha_{\text{CVS}}} \leftrightarrow Z \propto \omega^{-n} \quad (2-25)$$

$$\text{PHI} \hat{=} 1 - \alpha_{\text{CC}} \hat{=} \alpha_{\text{CVS}} \hat{=} n \quad \text{mit} \quad 0 < \text{PHI} < 1 \quad (2-26)$$

Hierbei spiegeln die Konstanten das Verhalten nach Cole-Cole (α_{CC}), Curie-von Schweidler (α_{CVS}), Jonscher (n) und einem allgemeinen CPE (PHI) dar. Somit ist es möglich, Veröffentlichungen, in denen ein Materialsystem mit einem Curie-von Schweidler-Verhalten oder dem Verhalten nach Cole-Cole beschrieben wurde, miteinander zu vergleichen und in Bezug zu dem in dieser Arbeit genutzten Parameter PHI zu stellen.

Abschließend soll darauf hingewiesen werden, dass für die Bestimmung der Potenz PHI ein relativ großer Frequenz- bzw. Zeitraum betrachtet werden muss, um eine ausreichende Genauigkeit des Fits an die Messdaten zu erhalten. Nach Abbildung 2.11 wird hierbei der Zeitraum zu ansteigenden Zei-

ten aufgrund des parallelen Widerstands, der die Höhe des Leckstroms definiert, begrenzt, während im Frequenzraum die Messung zu hohen Frequenzen aufgrund des seriellen Widerstands, der die Elektrodeneinflüsse widerspiegelt, limitiert wird. Aufgrund des Messbereichs der für diese Arbeit zur Verfügung stehenden Messgeräte (Zeitraum $> 0,1$ s und Frequenzraum 40 Hz bis 5 MHz) hat sich dabei die Messung der Impedanz im Frequenzraum als die geeignetere Messmethodik herausgestellt.

2.3 Verwendete Materialien

2.3.1 Platin

Platin wird in dieser Arbeit als Elektrodenmaterial für die BST-Dünnschichtkondensatoren verwendet. In der Erdkruste kommt Platin zusammen mit den übrigen Platinmetallen Ruthenium, Osmium, Rhodium und Iridium sowie den Münzmetallen Silber und Gold vor. Die wichtigsten Platinmetallvorkommen sind die kanadischen Kupfer-Nickel-Eisen-Kiese sowie die südafrikanischen und sibirischen Kupfer-Nickel-Chrom-Kiese [74]. Hierbei ist Platin häufig als Sulfid gebunden. Die Auftrennung in Rohplatin erfolgt vorwiegend durch Komplexbildungs- und Redoxprozesse. Zudem wird Platin häufig aus Edelmetallabfällen rückgewonnen. Platin besitzt exzellente katalytische Eigenschaften, weshalb es bei vielen chemischen Prozessen wie Hydrierungsreaktion, Ammoniakoxidation, Wasserstoffproduktion und anderen eingesetzt wird [74–76].

Platin weist eine Dichte von $21,45 \text{ g/cm}^3$ auf, Schmelz- und Siedepunkt besitzen Werte von $1772 \text{ }^\circ\text{C}$ und $3830 \text{ }^\circ\text{C}$ [74]. Platin liegt in einer kubisch-flächenzentrierten (fcc^8) Kristallstruktur mit einem Atomabstand von $0,1387 \text{ nm}$ [77] und einer Gitterkonstanten von $0,392 \text{ nm}$ [78] vor. Die Austrittsarbeit von Platin ist im Vergleich zu anderen Metallen mit $5,7 \text{ eV}$ hoch [79]. Daher wird es auch als Edelmetall bezeichnet und ermöglicht die Ausbildung einer hohen Schottky-Barriere für Elektronen mit n-Halbleitern [80]. Nachteilig bei der Verwendung von Platin wirkt sich dessen hoher Preis und die zu anderen Metallen vergleichsweise geringe elektrische Leitfähigkeit aus. Letzteres bewirkt bei der Anwendung in Bauteilen für den Mikrowellenbereich als Elektrodenmaterial von Dünnschichtkondensatoren einen erhöhten metallischen Verlust, der die Verluste des Dielektrikums übersteigt. Weitere Problematiken stellen morphologische Nachteile von Platin-Dünnschichten wie die Ausbildung von Erhebungen, sogenannte „Hillocks“, und die Delamination dickerer Platin-Schichten ($> 1000 \text{ nm}$) dar [81, 82]. Platin findet jedoch allen Nachteilen zum Trotz kontinuierlich Einsatz in der Mikrowellentechnologie, da es die extremen Bedingungen während der Abscheidung der ferroelektrischen Schichten wie hohe Temperaturen und Sauerstoffatmosphäre weitgehend unbeschadet übersteht.

⁸ engl.: face-centered cubic

2.3.2 ITO

Zinn-dotiertes Indiumoxid ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, ITO⁹) wird in dieser Arbeit wie Platin als Elektrodenmaterial für die BST-Dünnschichtkondensatoren genutzt. Jedoch bildet ITO im Gegensatz zu Platin, das einen sperrenden Kontakt mit BST ausbildet, einen injizierenden Kontakt. Diese Kontakteigenschaften werden weiter unten im Zusammenhang mit den elektrischen Eigenschaften von BST besprochen.

ITO liegt wie Indiumoxid (In_2O_3) in der kubisch innenzentrierten Bixbyit-Struktur mit der Raumgruppe $\text{Ia}\bar{3}$ und einer Gitterkonstanten von $a = 1,0117 \text{ nm}$ vor [83]. Die Bixbyit-Struktur entspricht einer $2 \times 2 \times 2$ Überstruktur des Fluoritgitters und setzt sich aus acht Fluoritelementarzellen zusammen, wobei ein Viertel der Anionenplätze nicht besetzt ist [84]. Aus dieser Struktur ergibt sich eine sechsfache Koordination des Indiums und eine vierfache Koordination des Sauerstoffs. ITO besteht aus Indiumoxid ($\text{In}_2^{+\text{III}}\text{O}_3^{-\text{II}}$), das mit Zinndioxid ($\text{Sn}^{+\text{IV}}\text{O}_2^{-\text{II}}$) dotiert ist. Somit substituiert das vierwertige Zinn das dreiwertige Indium, und es entsteht ein einfacher Donor. Die fundamentale Bandlücke von ITO besitzt ein oberes Limit von $E_g = 2,9 \text{ eV}$ [85].

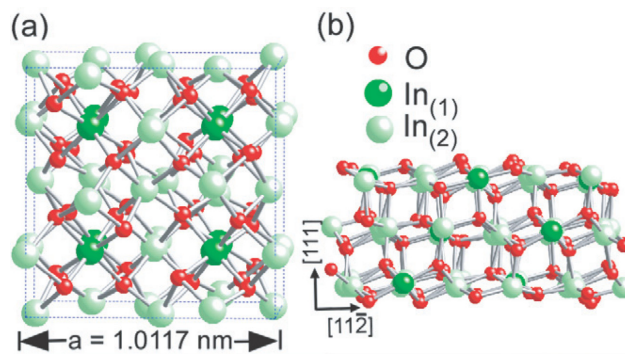
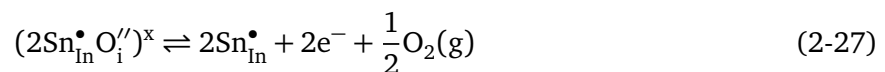


Abbildung 2.13: Bixbyit-Struktur von Indiumoxid nach [86]. In a) ist die Elementarzelle zusammen mit der Seitenansicht der (100)-Ebenen, in b) die Seitenansicht der (111)-Ebenen dargestellt.

Die Leitfähigkeit von ITO-Dünnschichten hängt stark von dem eingestellten Sauerstoffpartialdruck während der Deposition oder während einer Nachbehandlung bei erhöhten Temperaturen ab. Die Ursache hierfür liegt in der auftretenden Selbstkompensation, durch die ein Teil der Zinn-Dotierung elektrisch neutralisiert wird. Hierbei wird durch interstitiellen Sauerstoff O_i'' , der auf den strukturell nicht besetzten Anionenplätzen auftritt, in Verbindung mit zwei substitutionellen Zinnatomen ein neutrales Defektassoziat $(2\text{Sn}_{\text{In}}^{\bullet}\text{O}_i'')$ ^x gebildet. Dieses Gleichgewicht ist in Gleichung 2-27 wiedergegeben.



Somit weisen ITO-Dünnschichten, die mit einem geringen Sauerstoffpartialdruck abgeschieden wurden, eine hohe Leitfähigkeit und zudem einen hohen Abstand von Fermi-niveau zu Valenzband auf

⁹ engl.: indium tin oxide

[87, 88]. Über die Variation des Sauerstoffpartialdrucks und Änderung der Zinn-Dotierkonzentration kann der Abstand von Fermienergie zu Valenzband zwischen 2,0 eV und 3,5 eV variiert werden [89]. Hierbei nimmt die Austrittsarbeit Werte zwischen 4,2 eV und 5,5 eV an. Bei einer ausreichend hohen Ladungsträgerkonzentration befindet sich das Fermienergie oberhalb des Leitungsbandes und das Material ist entartet. Als entarteter Halbleiter bildet ITO in Verknüpfung mit der großen Bandlücke ein transparentes leitfähiges Oxid (TCO¹⁰).

In dieser Arbeit wurde ITO mit einer Dotierung von 10 Gew.% Zinn mittels Radiofrequenz Magnetron Sputter Deposition abgeschieden. Das Prozessgas bestand aus reinem Argon, sodass ein entarteter Halbleiter mit einer Fermienergie etwa 3,1 eV oberhalb des Valenzbandmaximums erhalten wurde (siehe auch Abschnitt 5.2). Bei dieser Prozessierung weisen die ITO-Dünnschichten eine Leitfähigkeit von etwa 6000 S/cm und eine Ladungsträgerkonzentration von $1,2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ auf [88].

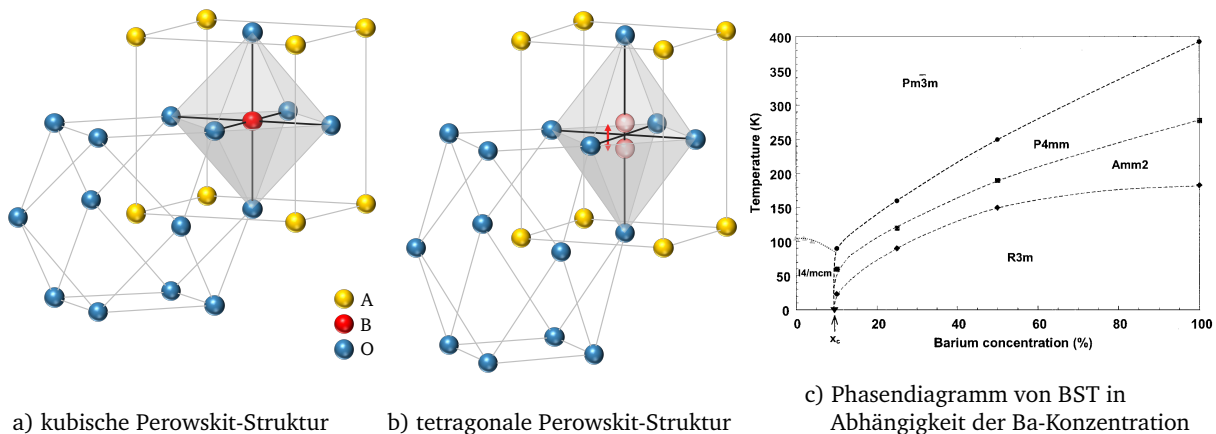
Anwendung findet ITO vorwiegend als Elektrodenmaterial in Flachbildschirmen, Solarzellen oder Dünnschichttransistoren [89–91]. Neben der Transparenz für sichtbares Licht und der hohen Leitfähigkeit zeichnet sich ITO durch eine sehr geringe Rauheit und hohe Härte aus, sodass es gut für Dünnschichtanwendungen geeignet ist [92]. Weiterhin wird ITO als Beschichtung von Fensterglas zur Reflektion von Infrarotstrahlung und zur Enteisung verwendet [93].

2.3.3 Bariumstrontiumtitanat

Bariumstrontiumtitanat ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$, BST) setzt sich aus Bariumtitanat (BaTiO_3 , BTO) und Strontiumtitanat (SrTiO_3 , STO) zusammen und liegt in der Zusammensetzung ABO_3 , vergleichbar mit CaTiO_3 , vor [24]. BST ist über den gesamten Konzentrationsbereich mischbar und kristallisiert wie BTO je nach Temperatur in einer paraelektrischen (Raumgruppe $m\bar{3}m$) oder ferroelektrischen ($4mm$, $mm2$, $3m$) Perowskit-Struktur. Reines STO und BST mit einem Bariumgehalt unterhalb eines kritischen Werts von etwa 10 % bleiben über den gesamten Temperaturbereich paraelektrisch. Diese Zusammensetzungen gehen bei etwa 105 K in die ebenfalls zentrosymmetrische Raumgruppe $4/m\bar{c}m$ über [94]. Die jeweilige kritische Temperatur der Phasenübergänge ist im Phasendiagramm in Abbildung 2.14 gegeben.

Die Perowskit-Struktur von BST ist in Abbildung 2.14 in der paraelektrisch kubischen und ferroelektrisch tetragonalen Phase gezeigt. Der A-Platz wird hierbei von Barium- bzw. Strontiumionen besetzt und befindet sich an den Ecken der Elementarzelle. Die Flächenmitten der Elementarzelle werden von den Sauerstoffionen belegt. In der paraelektrischen Phase liegt der B-Platz im Zentrum der Elementarzelle und wird von den Titanionen besetzt. Der B-Platz kann in der tetragonalen Phase zwei Positionen annehmen, welche um das Zentrum der Elementarzelle in Richtung der c-Achse verschoben sind. Die Gitterkonstante von SrTiO_3 in paraelektrischer Phase beträgt 0,3905 nm [95]. Die tetragonale Phase von BaTiO_3 weist Gitterkonstanten von $a = 0,39945 \text{ nm}$ und $c = 0,40334 \text{ nm}$ auf [96]. Aufgrund der vollständigen Mischbarkeit von BST liegt dessen Gitterkonstante innerhalb des von STO und BTO gegebenen Intervalls. Für $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$ (kubisch, paraelektrisch) wird die

¹⁰ engl.: transparent conducting oxide



a) kubische Perowskit-Struktur b) tetragonale Perowskit-Struktur c) Phasendiagramm von BST in Abhängigkeit der Ba-Konzentration

Abbildung 2.14: Perowskit-Struktur von BST in der kubischen und tetragonalen Phase. Zudem ist die Koordination der Sauerstoffatome gegeben, welche kuboktaedrisch um die A-Kationen und oktaedrisch um die B-Kationen koordiniert sind. In c) ist das strukturelle Phasendiagramm von BST nach [94] angegeben.

Gitterkonstante zu 0,3975 nm [97–99] angeben. Die Gitterkonstante von $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$, welches in dieser Arbeit untersucht wurde, lässt sich zu 0,3965 nm angeben (ICDD pdf file 00-034-0411).

Die Stabilitätsbedingung für die Perowskit-Struktur ergibt sich aus der Berechnung des Goldschmidt’schen Toleranzfaktors t_G nach Gleichung 2-28. Hierbei werden die Atomradien der beteiligten Elemente auf den A-, B- und O-Plätzen (r_A , r_B , r_O) betrachtet.

$$t_G = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2-28)$$

In der Regel besitzen die Atome auf dem A- und O-Platz eine annähernd gleiche Größe, während die Atome auf dem B-Platz kleiner sind. Die dichteste Packung und somit ideale Stabilität ist gegeben für $t_G = 1$. Weicht der Goldschmidt’sche Toleranzfaktor von 1 ab, so kann dies für kleinere Werte zu einer trigonal-prismatischen Verzerrung des Sauerstoffoktaeders um den B-Platz führen [100]. Bei $t_G > 1$ wird der Platz innerhalb des Sauerstoffoktaeders nicht restlos durch das Atom des B-Platzes gefüllt, sodass es unterhalb einer kritischen Temperatur möglich wird, dass das B-Atom entlang der c-Achse aus dem Zentrum gedrückt wird. Daraus folgt eine höhere Tendenz zu Ferroelektrizität für $t_G > 1$ [101]. Strontiumtitanat besitzt einen Goldschmidt’schen Toleranzfaktor von $t_G = 0,97$ und Bariumtitanat von $t_G = 1,02$ [25, 102].

Die strukturellen und elektrischen Eigenschaften von $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ lassen sich aufgrund der vollständigen Mischbarkeit entsprechend dem Strontiumgehalt kontinuierlich zwischen denen von BaTiO_3 und denen von SrTiO_3 [103, 104] einstellen. Daher können viele Eigenschaften des Mischkristalls BST über die Eigenschaften der Ausgangskristalle BTO und STO hergeleitet werden. Ein Beispiel für den kontinuierlichen Übergang der Eigenschaften bildet die Curie-Temperatur T_C . Diese Verschiebung der kritischen Phasenübergangstemperatur ist über die Auftragung der relativen Permittivität in Abhängigkeit der Temperatur in Abbildung 2.15 für die Zusammensetzungen

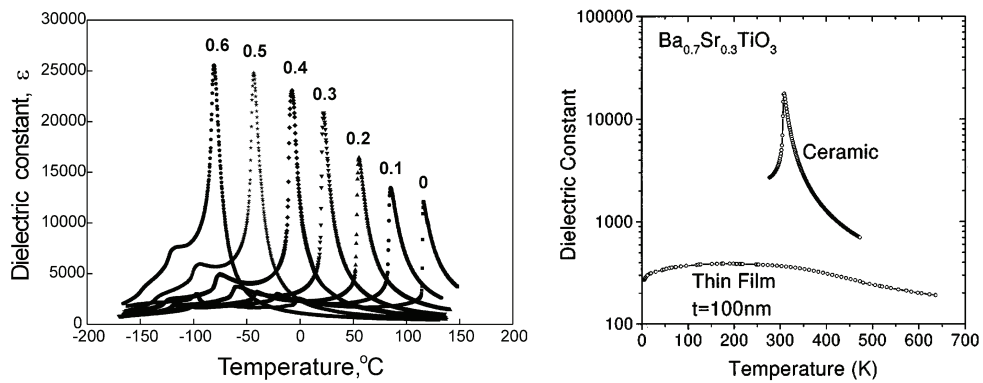


Abbildung 2.15: Temperaturabhängigkeit der Permittivität für $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ -Keramiken, gesintert bei 1450°C für verschiedene Ba/Sr-Verhältnisse [104]. Verlauf der Permittivität in Abhängigkeit der Temperatur für eine $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$ -Keramik und -Dünnschicht [105].

$\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{TiO}_3$ bis $\text{Ba}_{1,0}\text{Sr}_{0,0}\text{TiO}_3$ gezeigt. Somit lassen sich über das Ba/Sr-Verhältnis gezielt bestimmte Eigenschaften von BST einstellen.

Weiterhin ist in Abbildung 2.15 der Unterschied im temperaturabhängigen Permittivitätsverlauf für BST-Keramiken und BST-Dünnschichten anhand der Zusammensetzung $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$ dargestellt. Die charakteristische Diskontinuität der Permittivität ist für Keramiken gut zu erkennen, verschwindet aber bei der Betrachtung von Dünnschichten. Außerdem wird ersichtlich, dass die maximal erreichbare Permittivität bei Dünnschichten ($\epsilon_r \approx 300$) viel geringer ausfällt als bei Keramiken ($\epsilon_r \approx 20000$). Die Permittivität fällt bei Dünnschichten oberhalb der Raumtemperatur nur geringfügig ab. Diese Effekte sind für die Anwendung von BST-Dünnschichten im Mikrowellenbereich günstig, da die Bauteile über einen relativ weiten Temperaturbereich nur geringe Änderungen ihrer Eigenschaften aufweisen. Im Folgenden soll auf die möglichen Ursachen der starken Absenkung der Permittivität bei Skalierung der Schichtdicke in den Nanometerbereich eingegangen werden.

Häufig wird in Bezug auf die geringere Permittivität von BST-Dünnschichten die Entstehung eines „dead layer“ diskutiert [12, 106–110]. Diese Schicht befindet sich an der Grenzfläche von BST zu den Elektroden und zeichnet sich durch eine relativ zum BST-Volumenmaterial sehr geringe Permittivität aus, sodass bei angelegter Spannung in dieser Grenzschicht ein Großteil des Feldes abfällt. Aufgrund der verringerten Dimensionen beim Übergang von Dick- zu Dünnschichten steigt der Einfluss dieses „dead layer“ und es kommt zu einem Größeneffekt. Als Ursache für die geringe Permittivität dieser Grenzschicht werden Gitterspannungen [111–113], Hemmungen der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen an der Grenzfläche [114, 115] und Störungen der Gitterschwingungen aufgrund der geringen BST-Schichtdicke [116, 117] angeführt.

Steuerbarkeit

Die relative Permittivität ϵ_r eines Ferroelektrikums in paraelektrischer Phase ist abhängig von der Größe des angelegten elektrischen Feldes. Um diese Veränderbarkeit vergleichbar zu machen, wird die Steuerbarkeit τ_ϵ definiert. Diese hängt von der relativen Permittivität ohne angelegtes Feld $\epsilon_r(0)$ und der relativen Permittivität bei maximal angelegtem elektrischen Feld $\epsilon_r(E_{\text{max}})$ nach Gleichung

2-29 ab. Die Angabe der Steuerbarkeit ist somit nur in Verbindung mit dem verwendeten Wert von E_{\max} aussagekräftig. Die Berechnung von τ_ϵ kann aufgrund der Proportionalität von Permittivität und Kapazität auch direkt über die Kapazität C eines Kondensators durchgeführt werden.

$$\tau_\epsilon = \frac{\epsilon_r(0) - \epsilon_r(E_{\max})}{\epsilon_r(0)} = \frac{C(0) - C(E_{\max})}{C(0)} \quad (2-29)$$

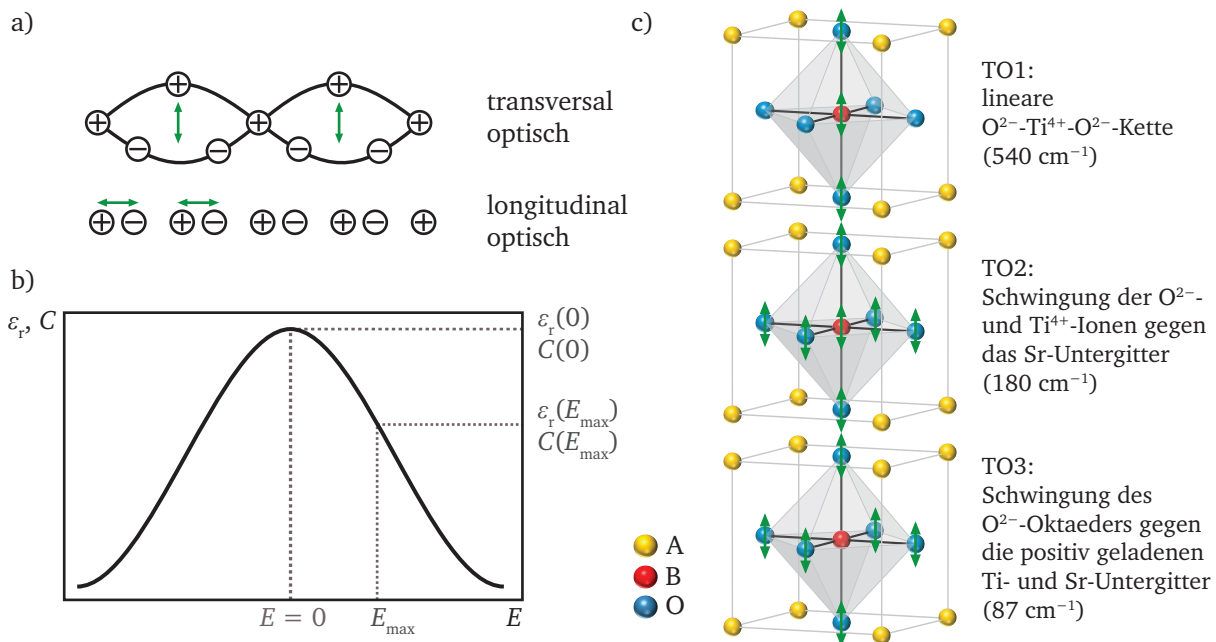


Abbildung 2.16: a) Schematische Darstellung der longitudinal optischen (LO) und transversal optischen (TO) Phononen anhand von linearen Ketten. b) Schematische Abhängigkeit der Permittivität von dem elektrischen Feld. Die Steuerbarkeit τ_ϵ steigt mit der Größe des maximalen Steuerfeldes. c) Darstellung der transversal optischen Schwingungsmoden am Beispiel von STO nach [23]. Die Mode mit der geringsten Frequenz (87 cm^{-1}) wird „weiche Mode“ genannt.

Die Abhängigkeit von ϵ_r und C von dem Steuerfeld E ist in Abbildung 2.16 schematisch dargestellt. Die besondere Eigenschaft der hohen Steuerbarkeit von BST liegt in der Perowskit-Struktur und den daraus resultierenden Phononen begründet. Die zu betrachtenden Phononen resultieren aus der Schwingung der Ionen gegeneinander und bewirken die Erzeugung lokaler Dipolmomente. Entscheidend hierbei ist, dass diese Phononen mit der elektromagnetischen Strahlung wechselwirken, weshalb diese auch als optische Phononen bezeichnet werden. Eine weitere Einteilung erfolgt anhand der Beziehung von Auslenkung \vec{u} der Ionen aus ihrer Gleichgewichtsposition im Vergleich zum Ausbreitungsvektor \vec{q} der Gitterschwingung. Hierdurch lassen sich die Phononen dem longitudinal optischen (LO, $\vec{u} \parallel \vec{q}$) oder transversal optischen (TO, $\vec{u} \perp \vec{q}$) Zweig zuordnen.

Nach der Lyddane-Sachs-Teller-Relation (LST), angegeben in Gleichung 2-30, sind die Eigenfrequenzen der LO und TO Phononen mit der statischen relativen Permittivität $\epsilon_{r,st}$ und der optischen relativen Permittivität $\epsilon_{r,\infty}$ verbunden [118].

$$\frac{\epsilon_{r,st}}{\epsilon_{r,\infty}} = \left(\frac{\omega_{LO}}{\omega_{TO}} \right)^2 \quad (2-30)$$

Da die statische relative Permittivität $\epsilon_{r,st}$ höher als die optische relative Permittivität $\epsilon_{r,\infty}$ ist, folgt, dass die Kreisfrequenzen der LO Zweige höher liegen als die der TO Frequenzen. Dies lässt sich auch physikalisch erklären, indem die Wechselwirkung der Ionen bei der Schwingung betrachtet werden. Im Fall der LO Schwingung nähern sich die positiven und negativen Ionen pro Auslenkung viel stärker relativ zueinander an, welches in einer größeren Kraftkonstanten k mündet. Kreisfrequenz und Kraftkonstante sind über die Masse des Ions m nach Gleichung 2-31 verknüpft [22].

$$\omega = \sqrt{\frac{2k}{m}} \quad (2-31)$$

Folglich besitzen die TO Phononen eine geringere Anregungsenergie als die LO Phononen und es ist ausreichend, erstere für die Betrachtung der Steuerbarkeit heranzuziehen. Die drei möglichen transversal optischen Schwingungsmoden der Phononen für BST sind neben der schematischen Darstellung eines TO und LO Phonons in Abbildung 2.16 gezeigt.

Die in BST vorliegenden transversal optischen Phononen lassen sich wie folgt einteilen:

- TO1: Schwingung einer linearen Kette aus O^{2-} - und Ti^{4+} -Ionen
 $k_n = 540 \text{ cm}^{-1}$; $E = 66,95 \text{ meV}$
- TO2: Schwingung des Sauerstoffoktaeders mit den Ti^{4+} -Ionen gegen das Sr^{2+} -Untergitter
 $k_n = 180 \text{ cm}^{-1}$; $E = 22,32 \text{ meV}$
- TO3: Schwingung der negativ geladenen Sauerstoffionen gegen die positiven Untergitter der Ti^{4+} - und Sr^{2+} -Ionen
 $k_n = 87 \text{ cm}^{-1}$; $E = 10,79 \text{ meV}$

Hierbei weist TO3 die geringste Rückstellkraft auf, weshalb dieses Phonon auch „weiches Phonon“ („soft mode“) genannt wird. Aufgrund der kleinen Anregungsenergie ist diese Phononenschwingung am leichtesten beeinflussbar. Die Steuerbarkeit basiert nun auf der Erhöhung der Kreisfrequenz des „weichen Phonons“ mit ansteigendem Feld, wodurch ein als „soft mode hardening“ bezeichneter Prozess ausgelöst wird [119]. Hierbei wird das kubische Perowskit-Gitter aufgrund des angelegten elektrischen Feldes entlang dieses verzerrt, was zu einer Phononenaufspaltung führt [120]. Als Resultat der Anisotropie der Gitterparameter parallel und senkrecht zum angelegten Feld spaltet das „weiche Phonon“ in ein tetragonal verzerrtes TO_{\parallel} und ein tetragonal verzerrtes TO_{\perp} Phonon auf [121]. Mit steigendem angelegtem elektrischen Feld wird diese Verzerrung kontinuierlich verstärkt,

was in einem stetigen Anstieg der Kraftkonstanten mündet. Da die übrigen Phononen weitaus weniger vom elektrischen Feld beeinflusst werden, sinkt das Verhältnis von ω_{LO} zu ω_{TO} , welches nach der LST-Relation eine Absenkung der statischen relativen Permittivität $\epsilon_{r,st}$ zur Folge hat.

Elektrische Eigenschaften

Die Bandstrukturen von Bariumtitanat (in kubischer Phase) und Strontiumtitanat sowie deren Mischungen unterscheiden sich kaum voneinander [122]. Das Valenzband wird hauptsächlich durch O2p-Zustände geformt, wobei die energetisch tiefer liegenden Niveaus mit Ti3d-Zuständen hybridisiert sind. Das Leitungsband wird von Ti3d-Zuständen gebildet. Die indirekte und direkte Bandlücke von SrTiO₃ betragen $E_g = 3,25$ eV bzw. $E_g = 3,75$ eV [123]. BaTiO₃ weist eine Bandlücke von $E_g = 3,2$ eV auf [18, 124]. Die Niveaus von Strontium und Barium spielen keine wesentliche Rolle bei der Bildung der Valenz- und Leitungsbandzustände, da deren Zustände energetisch entweder unterhalb des Valenzbandes oder oberhalb des Leitungsbandes liegen.

Die Angaben über die Beweglichkeit der Ladungsträger in SrTiO₃, BaTiO₃ und deren Mischungen variieren in der Literatur mit Werten zwischen 10^{-4} cm²/Vs und 5 cm²/Vs stark [125–133]. Hierbei werden für Dünnschichten tendenziell geringere Werte als für Einkristalle erhalten. Die maximalen Werte der Beweglichkeit der Elektronen werden an Keramiken gemessen und liegen für SrTiO₃ im Bereich von 5 cm²/Vs [128–130] und für BaTiO₃ bei etwa 0,5 cm²/Vs [126, 129]. Die starke Schwankung der Messwerte für die Ladungsträgerbeweglichkeit ist vermutlich eng mit der Dotierung der Schichten verknüpft, welche oftmals aufgrund von Verunreinigungen unbeabsichtigt vorliegt. Da die Fremdatomkonzentration schwer zu quantifizieren ist, sind diese Werte selten in Veröffentlichungen angegeben, sodass ein Vergleich von Literaturwerten nur schwer möglich ist.

BST ist tendenziell elektronenleitend. Für die gezielte Erhöhung der Leitfähigkeit und Beweglichkeit durch n-Dotierung werden unter anderem Niob [130, 134, 135] und Lanthan [128, 136, 137] als Dotierelemente verwendet. Für eine Senkung der Beweglichkeit kann eine Akzeptor-Dotierung mit Eisen [137–141], Vanadium [142], Kobalt [143, 144], Nickel [145, 146], Magnesium [147], Aluminium [148] oder Mangan [137, 149] genutzt werden. Hierbei reichen schon geringe Dotierkonzentrationen aus, um die Stromdichte drastisch zu reduzieren (siehe Abbildung 2.18).

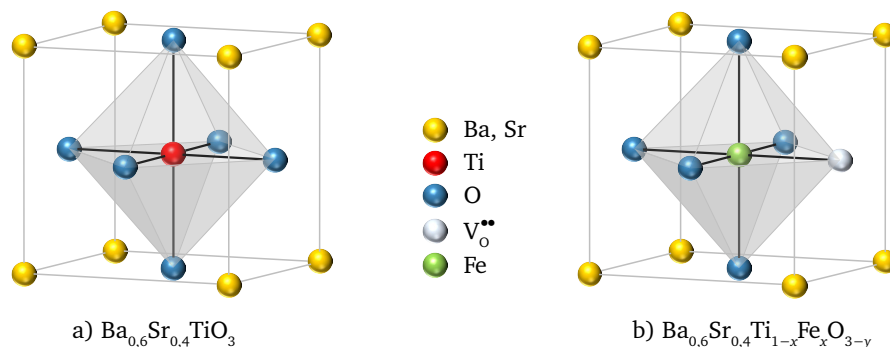


Abbildung 2.17: Perowskit-Struktur von BST und BST:Fe. Aus der Akzeptor-Dotierung von BST mit Eisen folgt die Bildung von Sauerstoffvakanz (V_O^{••}) nach [140].

Die Akzeptor-Dotierung von BST soll im Folgenden anhand von Eisen vorgestellt werden. In BST:Fe wird Eisen im Austausch mit Titan auf dem B-Platz des Perowskit-Gitters eingebaut, was in Abbildung 2.17 dargestellt ist. Aufgrund der niedrigeren Valenz von Eisen (Fe^{2+} , Fe^{3+}) im Vergleich zu Titan (Ti^{4+}) resultiert dies in einer Akzeptor-Dotierung. Es folgt ein relativ zum substituierten Titan einfach oder zweifach negativer Fe'_{Ti} - bzw. Fe''_{Ti} -Defekt (in Kröger-Vink Notation [150]). Weiterhin entstehen nach first-principle-Berechnungen an Akzeptor-dotiertem BaTiO_3 [151] Sauerstoffvakanz und Defektkomplexe zur Ladungskompensation. Mögliche Defektkomplexe sind $(\text{Fe}'_{\text{Ti}}-\text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{O}})^{\times}$ und $(\text{Fe}'_{\text{Ti}}-\text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{O}})^{\bullet}$, welche neutral bzw. einfach positiv geladen sind. Die Defektkomplexe stehen, wie am Beispiel von Fe'_{Ti} in Gleichung 2-32 gezeigt, im Gleichgewicht mit ihren einzelnen Defektkomponenten.

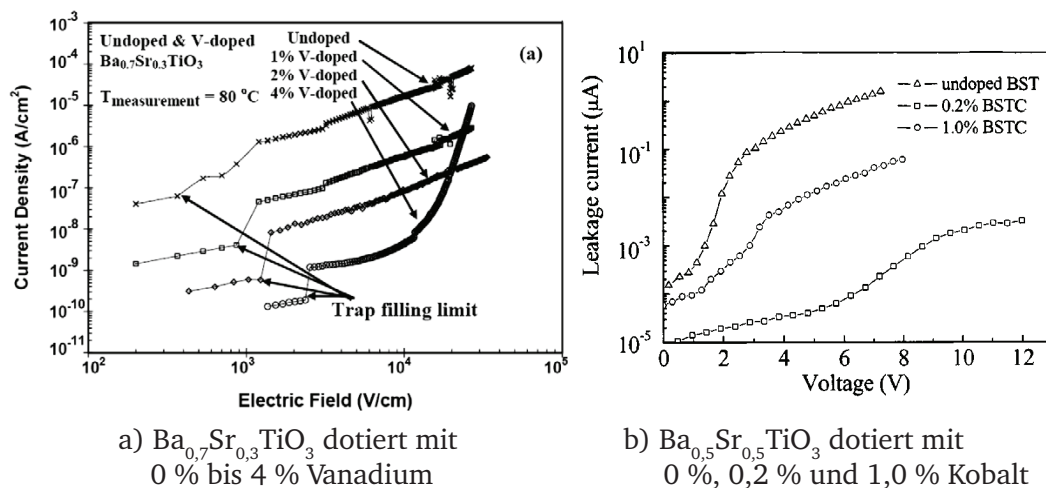


Abbildung 2.18: Darstellung des Einflusses der Dotierung auf die Abhängigkeit der Stromdichte von der Spannung für BST-Kondensatoren bei Dotierung mit a) Vanadium [142] und b) Kobalt [143].

Die Akzeptor-Dotierung übt einen Einfluss auf die Leitfähigkeit der BST-Schicht und auf die Alterung von BaTiO_3 auf. Da die Leitfähigkeit von der Ladungsträgerdichte n und der Ladungsträgerbeweglichkeit μ abhängt, ist davon auszugehen, dass die Dotierung mindestens eine dieser Größen senkt. In Abbildung 2.18 ist der Einfluss der Dotierung auf die Stromdichte anhand der Elemente Vanadium und Kobalt illustriert. Während sich nach [142] für Vanadium eine Tendenz zu geringerer Stromdichte mit steigendem Vanadiumgehalt ausbildet, ist diese Tendenz bei Kobalt nicht klar zu beobachten. Jedoch wird auch hier die Stromdichte bei einer bewussten Dotierung mit Akzeptoren stets relativ zum nicht bewusst dotierten BST reduziert. Ein möglicher Grund für die niedrigere Stromdichte ist nach [142] auch eine erhöhte Fallendichte, die die effektive Beweglichkeit der Ladungsträger senkt. Dieses Ergebnis wurde anhand von jU-Kennlinien und der Bestimmung der Spannung, bei der die tiefen Fallen gefüllt sind („trap filling limit“), erhalten. Die Fallendichte kann jedoch nicht die einzige Ursache für die unterschiedliche Stromdichte darstellen, da sich sonst die Stromdichten bei Spannungen oberhalb des „trap filling limit“ angleichen sollten.

Weiterhin wird die Leitfähigkeit direkt durch die relative Permittivität des BST-Materials beeinflusst. Da die Permittivität, wie in Abbildung 2.19 (a) gezeigt, durch Dotierung abgesenkt wird, muss auch die Stromdichte j bei einer bestimmten Spannung aufgrund der Proportionalität $j \propto \epsilon_r$ (siehe Gleichung 2-65) sinken. Da sich die Permittivität jedoch nicht zwangsläufig linear mit der Dotierkonzentration verhält, kann dies auch ein Grund für eine sich nicht klar ausbildende Tendenz der Stromdichte in Abhängigkeit der Dotierkonzentration sein, wie am Beispiel der Kobalt-Dotierung beobachtet wird (siehe Abbildung 2.18 b)). Als Ursachen für eine Verringerung der relativen Permittivität kann eine Veränderung der Mikrostruktur der BST-Dünnschichten aufgrund des Einbaus von Dotierelementen in die BST-Matrix diskutiert werden. Dabei kommt es zu einer Beeinflussung der Resonanzfrequenz der Gitterschwingungen, was als „spannungsinduziertes soft mode hardening“ bezeichnet wird. Neben der Absenkung der Permittivität resultiert aus der zunehmenden Dotierkonzentration von Eisen in BST eine Absenkung der Steuerbarkeit und eine Verbesserung des Q-Faktors. Dies ist in Abbildung 2.19 (b) dargestellt.

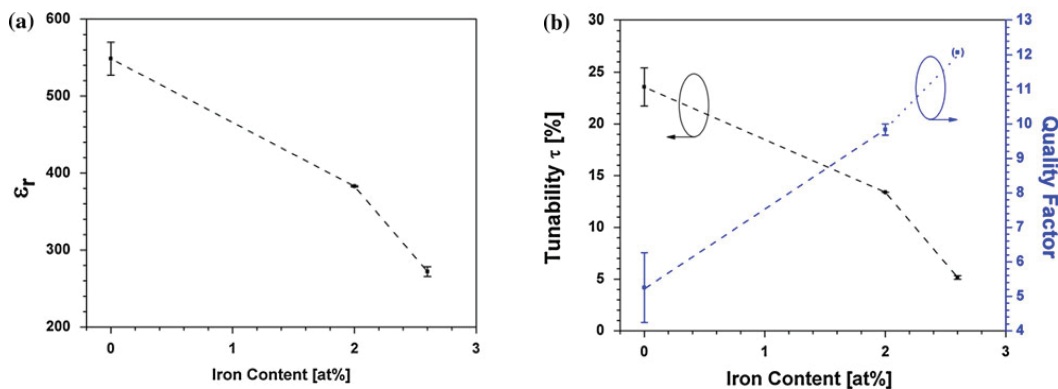


Abbildung 2.19: Darstellung der Permittivität, Steuerbarkeit und des Q-Faktors in Abhängigkeit der Dotierkonzentration von Eisen in Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃-Dünnschichten nach [138].

Die teilweise sehr geringen Beweglichkeiten der Elektronen in BST im Bereich von 10^{-4} cm²/Vs [128, 131–133] legen die Vermutung der Existenz von kleinen Polaronen nahe. Das Polaronenkonzept geht auf Landau zurück [152] und soll im Folgenden näher beschrieben werden. In einem Festkörper können für ein Elektron, das an der elektrischen Leitung teilnimmt, zwei mögliche Situationen eintreten. Einerseits kann das Elektron einen ungebundenen Zustand in einem undefor-mierten Kontinuum besetzen, sodass sich das Elektron, ausgehend von einem weitgehend starren, unelastischen Gitter, in einem Energieband befindet. Dies ist der Fall für kovalent gebundene Kristalle, typischerweise Gruppe IV- und III-V-Halbleiter. Andererseits kann das Elektron im Festkörper eine selbst-induzierte Polarisierung oder Gitterverzerrung bewirken und wird dann in Verbindung mit den so erzeugten Phononen als Quasi-Teilchen angesehen, welches Polaron genannt wird [153]. Polaronen liegen vorwiegend in ionischen und stark polaren Kristallen vor. Je nach Lokalisierung des selbst-induzierten Potentialtopfes, in welchen das Elektron kollabiert, wird von einem großen oder kleinen Polaron ausgegangen. Ein großes Polaron besitzt eine Ausdehnung, die größer als die Gitterkonstante des Kristalls ist, während ein kleines Polaron kleiner oder gleich groß wie die Einheitszelle des Kristalls ist.

Bevor näher auf die Eigenschaften von BST-Dünnschichten eingegangen wird, soll das Konzept kleiner Polarons (SP¹¹) erläutert werden, das auf Holstein [154, 155], Marcus [156] und Fröhlich [157] zurückgeht. Weiterführende Literatur ist vor allem von Shluger und Stoneham [158, 159], Devreese [153] und Schirmer [160] gegeben.

Der Zustand eines kleinen Polarons ist selbst-induziert. Dies bedeutet, dass dieser Zustand nicht ohne ein Elektron existieren kann und erst geschaffen wird, wenn sich ein Elektron an einem bestimmten Ort befindet. Damit sich ein Polaron bewegen kann, muss das Elektron nun eine Energiebarriere überwinden, um den Polaronenzustand zu verlassen, und nach der Bewegung im Band einen neuen Polaronenzustand erschaffen. Daraus folgt auch, dass der Ladungstransport über „Hopping“ (Hüpfen) von Ladungsträgern von einem existierenden in einen neu geschaffenen Zustand stattfindet. Aufgrund des fortlaufenden Verschwindens und Erschaffens von Polaronenzuständen wird auch von der „Wiedergeburt“ eines klein-Polaronen-Zustands nach dem Sprung gesprochen. Die für den Ladungstransport kleiner Polarons relevanten Phononen sind die longitudinal optischen (LO) Phononen. Die Frequenz der LO Phononen bestimmt die Zeitdauer ω_{LO}^{-1} für die Lokalisierung eines Polarons [153].

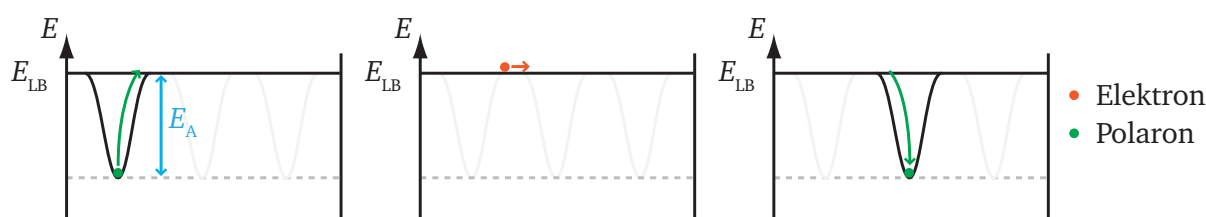


Abbildung 2.20: Schematische Darstellung des Polaronentransports. a) Das Polaron gelangt über die Aktivierungsenergie E_A in das Leitungsband mit Minimum bei E_{LB} . b) Das Elektron bewegt sich mit der effektiven Bandmasse m_e^* im Leitungsband fort. c) Das Elektron wechselwirkt mit Phononen und relaxiert selbst-induziert zu einem Polaron.

In keramischen BST- sowie SrTiO₃- und BaTiO₃-Proben liegen Polarons vor [160–167]. In [161] werden zum Beispiel temperaturabhängige Frequenzmessungen an Ba_{0,85}Sr_{0,15}TiO₃-Keramiken der Polaronrelaxation zugeordnet. In BST wurden an Ti³⁺ gebundene (sogenannte Jahn-Teller-Polarons) [162] sowie an Sauerstoff gebundene Polarons [160] diskutiert. Auch in STO:Fe wird anhand von Impedanzmessungen der Einfluss von Polarons auf die dielektrischen Eigenschaften behandelt [163]. Allerdings gibt es in der Literatur abweichende Erkenntnisse, ob die Polarons als kleine [164, 165] oder große [166] Polarons vorliegen. Möglich ist auch, dass sich deren Dimension gerade in einem Übergangsbereich der zwei Grenzbereiche befindet. In Abbildung 2.21 ist hierfür eine Infrarot-Spektroskopie-Messung nach [167] neben der Simulation für große und kleine Polarons bei Raumtemperatur gezeigt. Für kleine Polarons ist das simulierte Absorptionsspektrum $\sigma(\omega)$ symmetrisch, während dieses für große Polarons asymmetrisch wird. Die Gegenüberstellung von Messung und Simulation zeigt, dass die Polarons in BST durch keine der beiden Theorien hinreichend beschrieben werden, sondern dass offenbar ein Zwischenstadium eintritt. Eine ausführliche Diskussion hierzu ist von Scott in [167] gegeben.

¹¹ engl.: small polaron

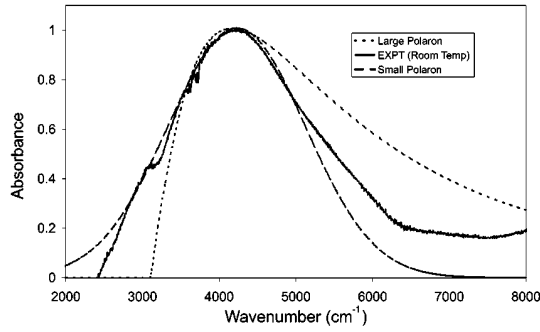


Abbildung 2.21: IR-Spektrum einer BST-Keramik bei Raumtemperatur sowie Simulation der Spektren für kleine und große Polaronen [167]. Beide Simulationen stimmen nicht mit der Messung überein.

Die Unsicherheit, ob in BST-Dünnschichten kleine oder große Polaronen vorliegen, erschwert die Auswertung des Transportprozesses erheblich. Aus diesem Grund kann keine klare Aussage getroffen werden, ob Gleichungen, die sich auf die Theorie kleiner Polaronen beziehen, für die numerischen Simulationen von jU -Kennlinien, die in dieser Arbeit durchgeführt werden sollen, anwendbar sind. Eine Abschätzung der Lokalisierung und Bindungsstärke von Elektronen in BST kann über die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante α sowie die effektive Bandmasse eines Elektrons m_e^* erfolgen. Die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante α liegt für SrTiO_3 bei 4,5 und basiert auf den LO Phononen bei 815 cm^{-1} [167]. Für BaTiO_3 wird α zu 5,4 angegeben [168, 169]. Nach Ihrig [169] ist die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante von BaTiO_3 ausreichend gering (< 10), sodass Elektronen nicht unabhängig voneinander betrachtet werden können, da deren Einflussbereich groß genug ist, um über die Polarisation des Gitters auf andere Elektronen einwirken zu können. Dies lässt sich unter dem Begriff korrelierter Hüpf-Prozesse kleiner Polaronen, der von Emin [170–174] geprägt wurde, zusammenfassen.

Die effektive Bandmasse eines Elektrons in BST lässt sich zu $m_e^* = (2-7) \cdot m_0$ abschätzen [125–128, 175–177], die zum Beispiel über Zyklotronresonanz-Experimente bestimmt werden kann [38]. Die Kombination von m_e^* und α lässt zudem nach Gleichung 2-33 [38] Rückschlüsse auf die Polaronenmasse m_e^{**} zu [125, 167].

$$m_e^{**} = m_e^* \cdot (1 - 0,0008\alpha^2) / (1 - 0,167\alpha + 0,0034\alpha^2) = 3,1 \cdot m_e^* = 16 \cdot m_0 \quad (2-33)$$

Somit ist ein relaxiertes Elektron in BST dreifach stärker gebunden als ein Elektron im Band. Weiterhin kann aufgrund des Hüpf-Prozesses von einem thermisch aktivierten Prozess ausgegangen werden. Nach [153] weist die Beweglichkeit der kleinen Polaronen μ_{SP} ein Arrhenius-Verhalten auf, welches über die halbe Polaronbindungsenergie W_c aktiviert ist.

$$\mu_{\text{SP}} = \frac{ea^2\omega_{\text{LO}}}{6k_{\text{B}}T} \exp\left(-\frac{W_c}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (2-34)$$

Hierbei entspricht a der Gitterkonstante und ω_{LO} der Kreisfrequenz des betrachteten LO Phonons. Für BST sollte die Aktivierungsenergie im Bereich von 0,1 eV liegen [128, 132, 178].

Grenzflächeneigenschaften von BST

Neben den elektrischen Volumeneigenschaften von BST sind auch die Eigenschaften der Grenzflächen (GF) zwischen Dielektrikum und Elektrode für die Optimierung eines BST-Kondensators relevant. Es muss somit ein System bestehend aus Elektrode-GF-BST-GF-Elektrode betrachtet werden. Der wichtigste Parameter, der sich aus der Betrachtung der Bandanpassung ergibt, ist die Elektronenbarriere φ_B , die aus XPS-Messungen direkt bestimmt werden kann. In Abbildung 2.22 sind die schematischen Bandanpassungen, die für diese Arbeit relevant sind, für die Grenzflächen Pt/BST, BST/Pt und STO:Nb/ITO dargestellt. Letztere gilt als Ausgangspunkt dieser Arbeit.

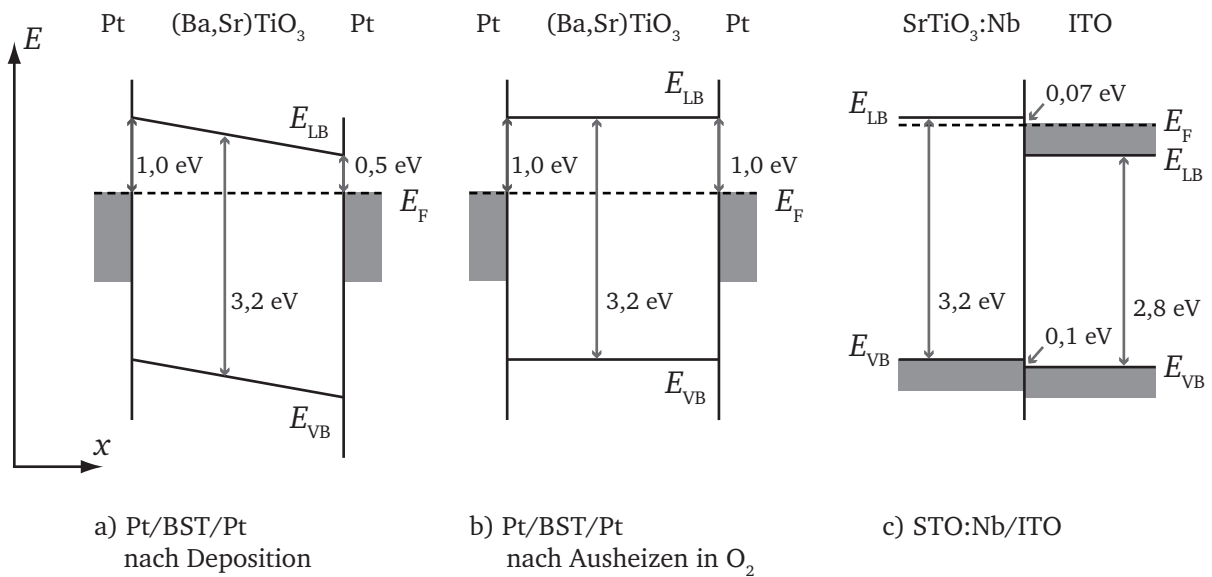


Abbildung 2.22: Schematische Darstellung der Bandanpassung der Grenzflächen Pt/BST [80], BST/Pt [80] und STO:Nb/ITO [16]. Die Barriere für die BST/Pt-Grenzfläche erhöht sich nach Ausheizen in einem Sauerstoffpartialdruck von 0,05 Pa bei 400 °C von etwa $\varphi_B = 0,5$ eV auf $\varphi_B = 1,0$ eV [80].

Diese Bandanpassungen wurden über Röntgen-Photoelektronenspektroskopie bestimmt und ergeben eine Elektronenbarriere von $\varphi_B = 1,0 \pm 0,1$ eV für Pt/BST [80], $\varphi_B = 0,5 \pm 0,1$ eV für BST/Pt (nach Pt-Abscheidung) [80], $\varphi_B = 1,0 \pm 0,1$ eV für BST/Pt (nach Ausheizen in Sauerstoff) [80] und $\varphi_B = 0,07 \pm 0,1$ eV für STO:Nb/ITO [16]. Somit weist der Pt/BST-Kontakt sperrende elektrische Eigenschaften entsprechend einem Schottky-Kontakt auf. Der Injektionsmechanismus kann über das Modell thermionischer Injektion beschrieben werden. Die Kontaktierung von STO:Nb mit ITO ermöglicht hingegen einen injizierenden Ohm'schen Kontakt, sodass das Injektionsverhalten über raumladungsbegrenzte Ströme charakterisiert ist. Auf die Ausbildung der Grenzfläche von ITO mit BST anstelle von STO:Nb, welche für diese Arbeit die grundlegende Grenzfläche darstellt, wird in der Auswertung (Abschnitt 5.2) näher eingegangen. Die jeweiligen Injektions- und Transportmechanismen werden in Kapitel 2.4 näher betrachtet.

Die Untersuchungen von BST mit den Elektrodenmaterialien Platin und ITO zeigen somit, dass es möglich ist, BST wahlweise mit sperrenden oder injizierenden elektrischen Kontakten zu versehen. Weitere experimentell bestimmte Bandanpassungen von BST mit Elektrodenmaterialien sind für Gold [179], Kupfer [179] und Al₂O₃ [180] verfügbar.

Dielektrischer Verlust in BST

Der dielektrische Verlust, bezeichnet als $\tan \delta$ oder D^{12} , äußert sich durch einen Energieverlust aufgrund von mechanischer Verformung oder Wärmeentwicklung bei angelegtem Wechselfeld. Bei der Material- und Bauteiloptimierung von BST-Varaktoren ist es das oberste Ziel, diesen Verlust zu minimieren. Hierfür ist es notwendig, das gesamte Bauteil, bestehend aus der dielektrischen Schicht, den Grenzflächen und den Elektroden, zu betrachten. Der Verlust berechnet sich nach Gleichung 2-35 aus den Anteilen von Real- und Imaginärteil der jeweiligen Schreibweise der Immitanz. Häufig wird anstelle des Verlusttangens dessen Kehrwert, der als Qualitätsfaktor Q bezeichnet wird, betrachtet (Gleichung 2-36).

$$\tan \delta(\omega) = D = \left| \frac{\epsilon_r''(\omega)}{\epsilon_r'(\omega)} \right| = \left| \frac{Z'(\omega)}{Z''(\omega)} \right| \quad (2-35)$$

$$Q = \frac{1}{\tan \delta} \quad (2-36)$$

Mit steigender Frequenz, beginnend im Megahertzbereich, erhöht sich der Einfluss der Elektroden auf den Verlust, wobei der serielle Widerstand R_s des Elektrodenmaterials entscheidend ist. Dies bewirkt einen Anstieg des Verlusts nach Gleichung 2-37 [181, 182]. Hierbei sind C_p die parallele Kapazität des Varaktors, R_s der Serienwiderstand des Elektrodenmaterials und ω die Kreisfrequenz.

$$\tan \delta_{\text{gesamt}} = \tan \delta_{\text{BST}} + \omega C_p R_s \quad (2-37)$$

In Abschnitt 2.2 wurde bereits ausführlich auf die verschiedenen Verlustmechanismen eingegangen, die in einem Ferroelektrikum in paraelektrischer Phase dominieren, in der die in dieser Arbeit betrachteten BST-Dünnschichten vorliegen. Wie aus einigen Untersuchungen aus der Literatur hervorgeht, kann der ausschlaggebende Verlust von BST-Dünnschichten über das Curie-von Schweidler-Verhalten erklärt werden. Als Beispiel ist in Abbildung 2.23 der Relaxationsstrom eines Pt/Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO₃/Pt-Systems nach Baniecki [183] aufgetragen, beginnend bei 10⁻⁶ s bis 10³ s, was im Frequenzraum einem Bereich zwischen 10⁻³ Hz und 10 Hz entspricht. Der darüber hinausgehende Frequenzbereich bis 20 GHz wurde mit einem Impedanzanalysator bzw. einem Netzwerkanalysator charakterisiert. Der Einfluss parasitärer Widerstände wurde rechnerisch aus den Messdaten entfernt und die resultierenden frequenzabhängigen Eigenschaften wurden rein der BST-Schicht zugeordnet. Es ergibt sich eine geringfügig abfallende Permittivität mit steigender Frequenz und ein nahezu frequenzunabhängiger Verlust, der einem Verhalten nach Curie-von Schweidler (vergleiche Kapitel 2.2) zugeordnet wird. Letzteres Ergebnis zeigt, dass es möglich ist, für die Optimierung der BST-Schichteigenschaften, die für Varaktoren im GHz-Bereich eingesetzt werden können, auch auf bedeutend leichter zugängliche Messdaten unterhalb von 10 MHz zurückzugreifen. Eine Übertra-

¹² engl.: dissipation factor

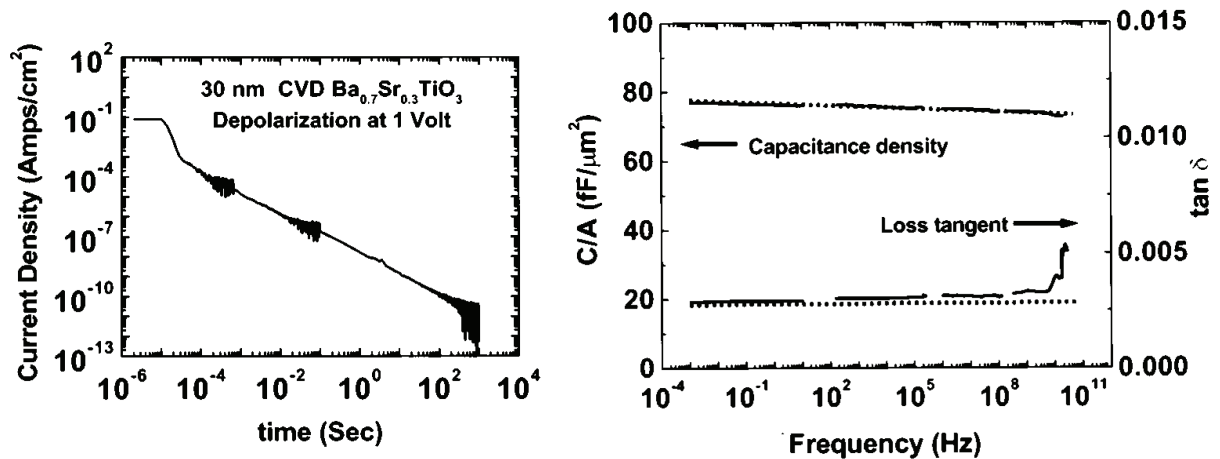


Abbildung 2.23: Auftragung des Relaxationsstroms eines BST-Dünnschichtsystems über der Zeit, sowie Darstellung dieser Messung und Impedanzmessungen im Frequenzraum. Bei Betrachtung des Frequenzraums wird deutlich, dass die Permittivität leicht mit steigender Frequenz abnimmt, während der Verlust über 13 Größenordnungen konstant bleibt. Dieses Ergebnis lässt sich über ein Curie-von-Schweidler-Verhalten (vergleiche Kapitel 2.2) erklären [183].

gung der auf diese Weise bestimmten Schichteigenschaften auf die gesamten Bauteileigenschaften im Mikrowellenbereich kann die Charakterisierung der Bauteileigenschaften im GHz-Bereich jedoch nicht vollkommen ersetzen.

Abschließend soll noch der Materialqualitätsfaktor η behandelt werden, der die Eigenschaften eines paraelektrischen Materials, gegeben durch die Steuerbarkeit τ_ϵ und den Qualitätsfaktor Q_{\min} , zusammenfasst. Die Einführung dieser Größe ist sinnvoll, da sich eine hohe Steuerbarkeit und ein geringer Verlust gegenseitig beeinflussen und somit verschiedene Proben nur über eine vereinte Größe vergleichbar sind. Der Materialqualitätsfaktor ist in Gleichung 2-38 angegeben.

$$\eta = \frac{\tau_\epsilon(E)}{\tan \delta_{\max}} = \tau_\epsilon(E) \cdot Q_{\min} \quad (2-38)$$

Der Qualitätsfaktor und die Steuerbarkeit lassen sich nicht gleichzeitig optimieren, da eine höhere Steuerbarkeit auch zu höheren Verlusten führt und umgekehrt [12].

Strukturelle Eigenschaften von Substrat und BST-Dünnschicht

Für die BST-Dünnschichten, die in dieser Arbeit abgeschieden wurden, wurden ausschließlich (111)-texturierte Platin-Schichten verwendet. Als Substrat für die Platin-Schichten kamen zwei verschiedene Strukturen zum Einsatz. Einerseits wurden kommerziell erhältliche Si(100)/SiO₂/TiO₂/Pt(111)-Substrate verwendet, andererseits wurden die Platin-Schichten über DC-Magnetronspütern auf Saphir(0001)-Einkristallen selbst hergestellt. In beiden Fällen resultiert daraus bei einer Abscheidetemperatur im Bereich von 650 °C eine texturierte BST-Dünnschicht mit einer (111)-Vorzugsrichtung und kolumnarer Morphologie.

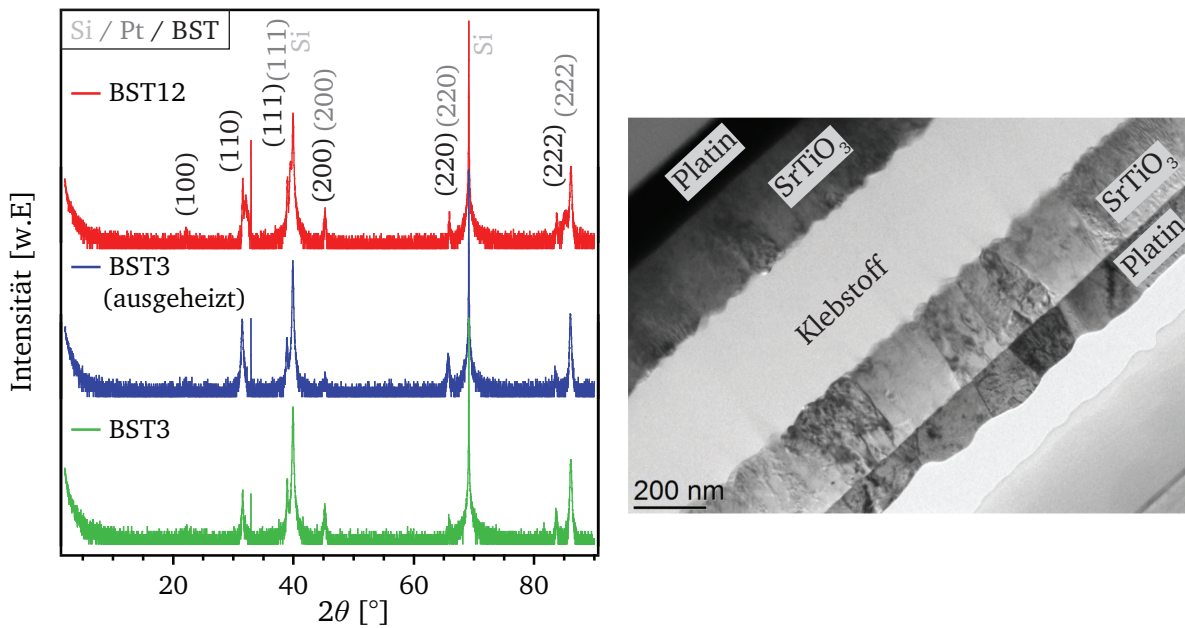


Abbildung 2.24: Links: Röntgen-Diffraktogramme von BST-Dünnschichten, abgeschieden über zwei verschiedene Targets (BST3 und BST12) auf (111)-texturierten Platin-Schichten. Die BST-Dünnschichten sind mit einer (111)-Vorzugsrichtung texturiert. Rechts: TEM-Aufnahme einer stöchiometrischen SrTiO_3 -Dünnschicht auf $\text{Si}(100)/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Pt}(111)$. Es wird eine kolumnare Morphologie mit einer Korngröße von etwa 150–200 nm erhalten [21]. Entlang der Wachstumsrichtung liegen keine Korngrenzen vor. Die Korngrenzen der SrTiO_3 -Dünnschichten orientieren sich an den Korngrenzen des Platin-Substrats.

Zur Darstellung der Texturierung von BST-Dünnschichten sind in [Abbildung 2.24](#) links Röntgen-Diffraktogramme an BST-Dünnschichten gezeigt, die entweder mit einem BST3- oder BST12-Target abgeschieden wurden (siehe [Kapitel 4.1](#) für die Bezeichnung der Targets). Als Substrat wurde stets $\text{Si}(100)/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Pt}(111)$ genutzt. Den BST-Dünnschichten können die Reflexe bei $2\theta = 22,1^\circ$ (100), $2\theta = 31,5^\circ$ (110) und $2\theta = 38,9^\circ$ (111) zugewiesen werden. Aus dem Vergleich der jeweils gemessenen Intensitäten der Reflexe mit Pulverdaten (ICDD pdf file 00-034-0411) kann darauf geschlossen werden, dass BST bevorzugt in (111)-Richtung auf $\text{Pt}(111)$ aufwächst. Weiterhin zeigt die TEM-Aufnahme einer stöchiometrischen SrTiO_3 -Dünnschicht auf $\text{Si}(100)/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Pt}(111)$ in [Abbildung 2.24](#) rechts, dass BST mit einer kolumnaren Morphologie aufwächst. Die Schichtstrukturen sind weiterhin in [Abbildung 2.25](#) schematisch dargestellt.

In Bezug auf Impedanzmessungen bedeutet das kolumnare Schichtwachstum der BST-Dünnschichten, dass bei Messungen in der verwendeten Parallelplattengeometrie zusätzliche Kapazitäten aufgrund von Korngrenzen vernachlässigt werden können, da diese überwiegend parallel zum angelegten Feld und dem Stromfluss verlaufen.

Die dielektrischen Eigenschaften von BST-Dünnschichten sind stark von der Schichtqualität abhängig und verbessern sich mit erhöhter Qualität stetig in Richtung der Eigenschaften von Einkristallen [31]. Als Beispiel hierfür ist in [Abbildung 2.25 c](#)) die Frequenzabhängigkeit der Permittivität bzw. deren Dispersion für verschiedene Dünnschichten von Perowskiten mit unterschiedlicher Herstellungsmethode gezeigt. Die normierte Permittivität ist für Einkristalle unabhängig von der Frequenz.

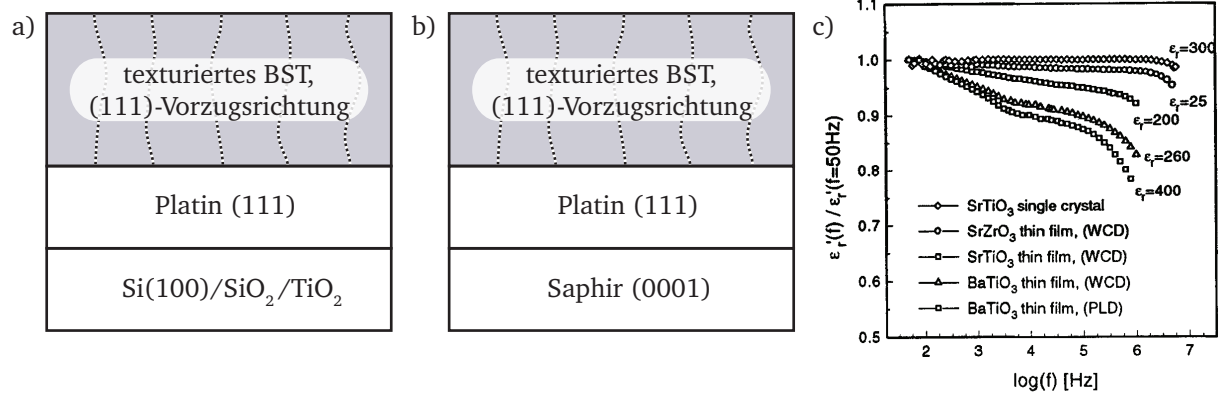


Abbildung 2.25: Strukturelle Eigenschaften von BST auf a) Si/SiO₂/TiO₂/Pt(111)- und b) Al₂O₃(0001)/Pt(111)-Substraten und c) Dispersion der Permittivität in Abhängigkeit der Depositionsmethode bzw. Schichtqualität [11]. Die Dispersion beschreibt die Frequenzabhängigkeit der Permittivität. Als Bezugspunkt dient hier die Frequenz $f = 50$ Hz.

Schichten, die mit nasschemischer Abscheidung (WCD¹³) oder gepulster Laserdeposition (PLD¹⁴) abgeschieden wurden, zeigen eine deutliche Dispersion. Weiterhin scheint die Dispersion mit der Größe der relativen Permittivität ϵ_r anzusteigen [11].

Eine schlechte Schichtqualität äußert sich vor allem in vom Substrat induzierten Verspannungen und Korngrenzen, die die Ausbildung von Gitterschwingungen beeinflussen. So können Spannungen in einer BST-Schicht die Eigenschaften der „soft mode“ beeinflussen und somit die Größe der relativen Permittivität sowie die Steuerbarkeit senken. Dies führt zu dem sogenannten spannungsinduzierten „soft mode hardening“ [12, 116].

Weiterhin sind in der Literatur Untersuchungen in Bezug auf die Verknüpfung von Korngröße und Steuerbarkeit [184, 185] verfügbar. Hierbei wird deutlich, dass ein kolumnares oder granulares Schichtwachstum einen starken Einfluss auf die Eigenschaften eines Varaktors ausüben kann. Auch die Ausbildung von sogenannten Ruddlesden-Popper-Phasen in BST-Schichten mit Strontium-Überschuss kann negative Einflüsse auf die dielektrischen Eigenschaften zeigen [12].

Die innerhalb dieser Arbeitsgruppe mittels Radiofrequenz Magnetron Sputterdeposition hergestellten BST-Dünnschichten können sich im B/A-Verhältnis unterscheiden. Nach Schafranek [15] wird dieses Verhältnis bei BST-Dünnschichten mittels XPS-Messungen entweder im Bereich von 1,4 oder 0,8 gefunden. Weiterhin konnten diese Verhältnisse mit Hilfe einer für das Volumen sensitiven Methode, der Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (RBS¹⁵), den Werten von 1,2 und 1,06 gegenübergestellt werden. Hieraus ergab sich die Schlussfolgerung, dass BST-Dünnschichten entweder in einer titanreichen oder in einer annähernd stöchiometrischen Zusammensetzung vorliegen können. Entscheidend für die Ausbildung der einen oder anderen Zusammensetzung kann die Orientierung des Substrats, der Sauerstoffpartialdruck und die Position in der UHV-Kammer, an der das Sauerstoffgas eingelassen wird, sein. Diese Zusammenhänge wurden in einer parallelen Dissertation von Rachut untersucht [21].

¹³ engl.: wet-chemical deposition

¹⁴ engl.: pulsed laser deposition

¹⁵ engl.: Rutherford Backscattering Spectrometry

2.4 Injektions- und Transportmechanismen

Zur Beschreibung der statischen Betriebsweise von Halbleiterbauelementen bei angelegtem externen Feld sind einige elementare Gleichungen notwendig [186]. Grundsätzlich ist hierbei von der in Gleichung 2-39 angegebenen Maxwell-Gleichung und der in Gleichung 2-40 angegebenen eindimensionalen Poisson-Gleichung auszugehen.

$$\nabla \vec{D} = \rho_{sc}(x,y,z) \quad (2-39)$$

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = -\frac{dE(x)}{dx} = -\frac{\rho_{sc}}{\epsilon_r\epsilon_0} = -\frac{q(n-p+N_A-N_D)}{\epsilon_r\epsilon_0} \quad (2-40)$$

Die Maxwell-Gleichung verbindet die elektrische Verschiebung \vec{D} und die Raumladungsdichte ρ_{sc} . Die Poisson-Gleichung verknüpft die zweite Ableitung des Potentials φ nach dem Ort x mit der Raumladungsdichte, der relativen Permittivität ϵ_r sowie der elektrischen Feldkonstante ϵ_0 . Über die Summe der Ladungsträgerdichten von Elektronen n , Löchern p , Akzeptoren N_A und Donatoren N_D multipliziert mit deren Ladung q ergibt sich die Raumladungsdichte. Potential und elektrisches Feld E sind über die einfache Ableitung von φ nach dem Ort x verknüpft. Die eindimensionale Poisson-Gleichung ermöglicht somit die Berechnung von Potential und Feldverlauf bei bekannter räumlicher Ladungsverteilung.

Zusätzlich spielen die Stromdichte-Gleichungen für Elektronen j_e und Löcher j_h (Gleichung 2-41 und 2-42) eine tragende Rolle für die Betrachtung des Stromtransports. Die Stromdichte-Gleichungen vereinen hierbei die zwei Ursachen für elektronischen Stromtransport: die Driftkomponente, welche durch ein elektrisches Feld $E(x)$ hervorgebracht wird, und die Diffusionskomponente, die auf einem Gradienten der Ladungsträgerdichte $\partial n/\partial x$ bzw. $\partial p/\partial x$ beruht. Zeitabhängige Prozesse wie Rekombination von Ladungsträgern werden bei dieser Betrachtung nicht berücksichtigt.

$$j_e = qn\mu_e E(x) + qD_e \frac{\partial n}{\partial x} \quad (2-41)$$

$$j_h = qp\mu_h E(x) + qD_h \frac{\partial p}{\partial x} \quad (2-42)$$

Die Diffusionskonstanten für Elektronen D_e und Löcher D_h lassen sich über die Einstein-Relation 2-43 berechnen, die für nichtentartete Halbleiter gilt.

$$D_e = \frac{k_B T}{q} \cdot \mu_e \quad \text{bzw.} \quad D_h = \frac{k_B T}{q} \cdot \mu_h \quad (2-43)$$

Weiterhin spielt bei Betrachtung eines n-dotierten Halbleiters die Zahl der Elektronen im Leitungsband n eine Rolle. Diese Ladungsträgerkonzentration kann über Integration des Produkts aus der Gesamtzahl von Zuständen $N(E)$ und deren Besetzungswahrscheinlichkeit $F(E)$ berechnet werden, wie in Gleichung 2-44 angegeben. Dieses Integral wird auch als Fermi-Dirac-Integral bezeichnet. Die Integrationsgrenzen ergeben sich aus dem Leitungsbandminimum E_{LB} und unendlich.

$$n = \int_{E_{LB}}^{\infty} N(E)F(E)dE \quad (2-44)$$

Die Besetzungswahrscheinlichkeit $F(E)$ wird durch die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion nach Gleichung 2-45 ausgedrückt. Hierbei ist E_F das Fermi-niveau, k_B die Boltzmannkonstante und T die Temperatur.

$$F(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - E_F) / k_B T]} \quad (2-45)$$

Die Zustandsdichte $N(E)$ lässt sich nach Gleichung 2-46 berechnen, wobei m_e^* die effektive Masse eines Elektrons und M_{LB} die Anzahl äquivalenter Minima im Leitungsband darstellen.

$$N(E) = M_{LB} \frac{\sqrt{2} (m_e^*)^{3/2} (E - E_{LB})^{1/2}}{\pi^2 \hbar^3} \quad (2-46)$$

Neben diesen Gleichungen ist die Art und Weise, wie die Kontaktbildung eines Metalls mit einem Halbleiter ausfällt, für die elektrischen Eigenschaften des Halbleiterbauelements grundlegend. Hierbei kann der Kontakt in einer verschwindenden Barriere für die Elektronen, die aus dem Metall in den Halbleiter gelangen sollen, vorliegen, welches einem Ohm'schen Kontakt gleicht. In diesem Fall kann das Metall immer genügend Ladungsträger für den Stromtransport liefern, sodass die elektrischen Eigenschaften des Volumenmaterials des Oxids der limitierende Faktor sind. Es ergibt sich ein raumladungsbegrenzter Strom (SCLC¹⁶). Andererseits kann sich durch den Kontakt eine Barriere für die Elektronen aufbauen, welche die Injektion von Ladungsträgern begrenzt. An der Grenzfläche bildet sich eine sogenannte Schottky-Barriere aus. In diesem Fall werden die Eigenschaften des Stromtransports durch die Grenzflächeneigenschaften von Metall zu Halbleiter, welche einen Schottky-Kontakt ausbilden, dominiert. In Abbildung 2.26 sind die verschiedenen Injektions- und Transportmechanismen schematisch dargestellt. Im Folgenden werden neben der Barrierenbildung die thermionische Injektion über einen Schottky-Kontakt sowie raumladungsbegrenzte Ströme näher beschrieben.

¹⁶ engl.: space charge limited current

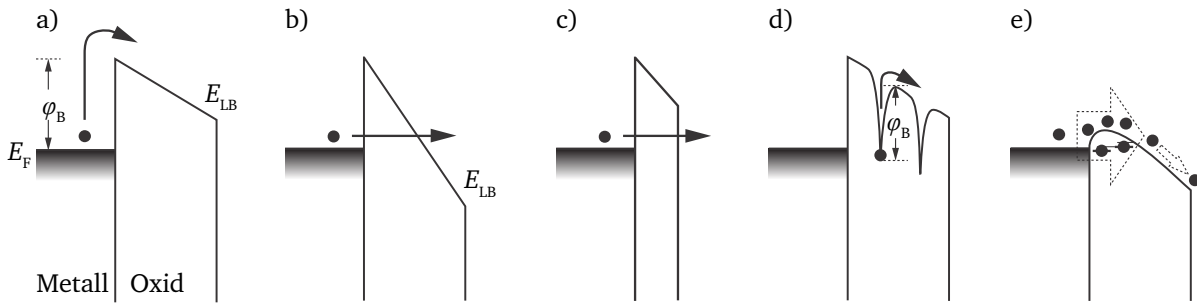


Abbildung 2.26: Schematische Auftragung der Injektions- und Transportmechanismen mit (a–d) und ohne (e) Barriere φ am Beispiel von Elektronen an einer Metall/Oxid-Grenzfläche mit Leitungsbandminimum E_{LB} . Die Mechanismen sind a) thermionische Injektion, b) Fowler-Nordheim Tunneln, c) direktes Tunneln, d) Hopping nach Poole-Frenkel und e) raumladungsbegrenzter Strom (SCLC).

2.4.1 Barrierenbildung an der Metall/Halbleiter-Grenzfläche

Für die Barrierenbildung an einer Metall/Halbleiter-Grenzfläche sind die physikalischen Eigenschaften von Metall und Halbleiter entscheidend. In [Abbildung 2.27 a\)](#) werden hierfür deren Oberflächenpotentiale eingeführt. Für einen Halbleiter ist die Bandlücke E_g über die Energiedifferenz von Leitungsbandminimum E_{LB} und Valenzbandmaximum E_{VB} und die Austrittsarbeit φ über den Abstand von Ferminiveau E_F zu Vakuumniveau E_{Vak} definiert. Elektronenaffinität χ und Ionisationspotential I_P sind über den Abstand von E_{Vak} zu E_{LB} bzw. E_{Vak} zu E_{VB} gegeben. Aufgrund dieser Definition besitzen die Werte für die Austrittsarbeit, Elektronenaffinität und Ionisationspotential eines Metalls die gleiche Größe, da ein Metall keine Bandlücke hat. Die folgenden Beschreibungen sind vorwiegend der Referenz [\[186\]](#) entnommen.

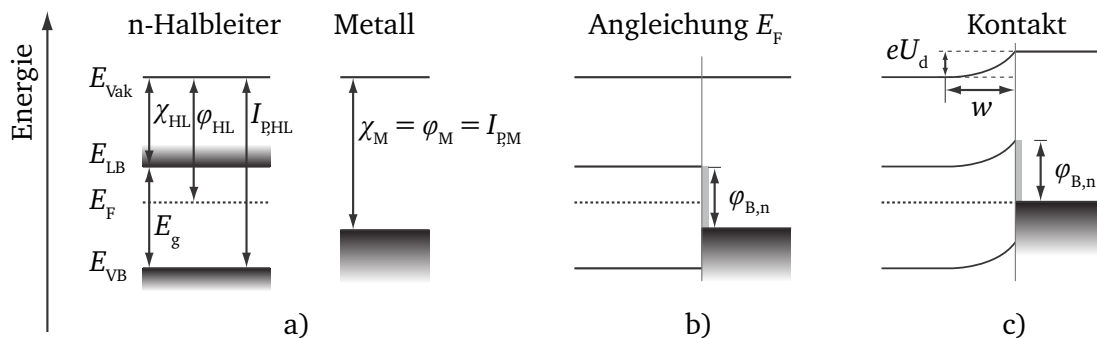


Abbildung 2.27: Barrierenbildung an der Metall/n-Halbleiter-Grenzfläche nach dem Schottky Modell. In a) sind Metall und n-Halbleiter vor dem Kontakt gezeigt mit Bandlücke E_g , Austrittsarbeit φ , Elektronenaffinität χ und Ionisationspotential I_P . Zudem sind Leitungsband E_{LB} , Valenzband E_{VB} und Vakuumniveau E_{Vak} gegeben. Hierbei steht die Abkürzung HL für Halbleiter und M für Metall. b) Die Bandanpassung wird zunächst durch die Angleichung der Vakuumniveaus beider Kontaktmaterialien bestimmt. Aus dem Abstand von φ_M und χ_{HL} ergibt sich die Barrierenhöhe $\varphi_{B,n}$. In Situation c) ist die abgeschlossene Kontaktbildung mit Angleichung der Ferminiveaus gezeigt. Dies resultiert in der Ausbildung einer Bandverbiegung eU_d mit einer Breite w nach Ladungsausgleich, welche sich über die Differenz der Austrittsarbeiten von Halbleiter und Metall berechnet.

Schottky-Modell

Bei idealer Ausbildung der Barriere ist es ausreichend, die Oberflächenpotentiale der im Kontakt befindlichen Materialien zur Berechnung der Barrierenhöhe zu verwenden [187]. Als Beispiel zur Beschreibung des Prozesses wird ein Halbleiter genutzt, welcher eine kleinere Austrittsarbeit als das zu kontaktierende Metall aufweist. Wie in Abbildung 2.27 b) gezeigt, gleichen sich bei Kontaktbildung von Metall und Halbleiter zunächst die Vakuumniveaus an. Im nächsten Schritt c) erfolgt dann die Einstellung eines Gleichgewichts, indem Ladungen vom Halbleiter ins Metall fließen und sich die Fermienergie-Lagen in Halbleiter und Metall dadurch angleichen. Dieser Transfer von Elektronen bedingt eine Ionisierung der Dotieratome im Halbleiter nahe der Grenzfläche, woraus eine Verschiebung der Fermienergie im Halbleiter nach unten bzw. eine Bandverbiegung nach oben resultiert. Die Größe der Bandverbiegung eU_d ergibt sich im Fall dieses sogenannten Schottky-Modells über die Größe des Versatzes der Vakuumniveaus, definiert über die Differenz der Austrittsarbeiten von Metall und Halbleiter. Die Barrieren an einem n-Halbleiter ergeben sich für Elektronen ($\varphi_{B,n}$) und Löcher ($\varphi_{B,p}$) nach den Gleichungen 2-47 und 2-48. Somit ist für die Barriere der Elektronen die Differenz der Elektronenaffinitäten χ und für die Löcherbarriere die Differenz der Ionisationspotentiale I_p entscheidend.

$$\varphi_{B,n} = \varphi_M - \chi_{HL} = \chi_M - \chi_{HL} \quad (2-47)$$

$$\varphi_{B,p} = I_{pHL} - \varphi_M = I_{pHL} - I_{pM} \quad (2-48)$$

Ist die Austrittsarbeit des Metalls kleiner als die Elektronenaffinität oder größer als das Ionisationspotential des Halbleiters, so wird die Barrierenhöhe nach dem Schottky-Modell durch den Betrag der Bandlücke bestimmt. In den anderen Fällen, bei denen die Austrittsarbeit des Metalls zwischen den beiden Grenzfällen liegt, ist eine lineare Variation der Barrierenhöhen mit der Austrittsarbeit des Metalls zu erwarten.

Grenzflächenzustände und Ladungsneutralitätsniveau

Das Schottky-Modell ist eine vereinfachte Sicht auf die Prozesse bei der Kontaktbildung von Metall und Halbleiter. Tatsächlich stimmen die aus Elektronenaffinität oder Ionisierungspotential berechneten Barrieren nur selten mit den gemessenen Werten überein. Vor allem kovalent gebundene Halbleiter wie Silizium oder Germanium zeigen Abweichungen von der vorgestellten Proportionalität und weisen eine geringere Abhängigkeit von der Austrittsarbeit des Metalls als die durch das Schottky-Modell berechnete auf [188]. Hauptursache für diesen Effekt ist ein nahezu unveränderliches Fermienergie-Niveau an der Grenzfläche, welches über Grenzflächenzustände erklärbar ist. Die um die Grenzflächenzustände erweiterte Theorie geht auf Cowley und Sze zurück und wird weiter unten erläutert. Die Stärke des Einflusses von Grenzflächenzuständen lässt sich bei diesem Ansatz über

den Grenzflächenindex S ableiten, der die Steigung bei Auftragung der Barrierenhöhe einer Grenzfläche gegenüber der Austrittsarbeit des Metalls beschreibt. Dieser Grenzflächenindex beläuft sich auf $S = 1$, wenn die Barrierenbildung an der Grenzfläche ohne Einfluss der Grenzflächenzustände und somit mit dem Schottky-Modell erklärt werden kann. Dies wird vorwiegend für ionische Kristalle beobachtet. Im Fall der kovalent gebundenen Halbleiter geht S gegen null, und die Barrierenhöhe ist nahezu unabhängig von dem verwendeten Kontaktmaterial.

Das Auftreten von Grenzflächenzuständen soll im Folgenden zunächst anhand von Oberflächenzuständen verdeutlicht werden. Das Vorliegen von Oberflächenzuständen liegt in der Anwesenheit von nicht gesättigten chemischen Bindungen an der Oberfläche eines Halbleiters begründet. Daraus folgt eine Verteilung von Zuständen innerhalb der Bandlücke, wie sie in [Abbildung 2.28](#) links gezeigt ist. Zur vollständigen Beschreibung dieser Zustände muss das Ladungsneutralitätsniveau (CNL¹⁷) mit Energie E_{CNL} eingeführt werden, welches die Lage des Ferminiveaus beschreibt, bei der an der Oberfläche des Halbleiters weder positive noch negative Ladungen vorliegen. Liegt das Ferminiveau nun oberhalb von E_{CNL} , so liegen negative Ladungen vor, Umgekehrtes gilt für $E_{\text{F}} < E_{\text{CNL}}$.

$$\tilde{Q}_{\text{RLZ}} + \tilde{Q}_{\text{OF}} = 0 \quad (2-49)$$

Für die Position des Ferminiveaus an der Halbleiteroberfläche ist nun der Ladungsausgleich von Ladungen in der Raumladungszone, \tilde{Q}_{RLZ} , zu Ladungen an der Oberfläche, \tilde{Q}_{OF} , in Form einer Bandverbiegung zu betrachten. Für Materialien mit einer hohen Anzahl von Oberflächenladungen ergibt sich somit eine von der Position des Ladungsneutralitätsniveaus in der Bandlücke abhängige Bandverbiegung und ein an das CNL gebundenes Ferminiveau [[188](#), [189](#)]. Diese Fixierung wird als Fermi-Level-Pinning bezeichnet, dessen Beschreibung auf Bardeen zurückgeht. Die Dotierung des betrachteten Halbleiters spielt dann für die Position des Ferminiveaus an der Oberfläche eine untergeordnete oder keine Rolle.

Modell der Barrierenbildung nach Cowley und Sze

Das Modell von Cowley und Sze beschreibt phänomenologisch die Kontaktbildung eines Metalls zu einem Halbleiter bei Anwesenheit von Grenzflächenzuständen. Einleitend ist hierzu in [Abbildung 2.28](#) links ein n-Halbleiter mit geladenen Oberflächenzuständen dargestellt. Ausschlaggebend hierbei ist die Ladungsneutralität von Oberflächenladungen Q_{OF} und den Ladungen der Raumladungszone Q_{RLZ} , welches zu Fermi-Level-Pinning führt. Dieses Konzept wird nun auf eine Halbleiter/Metall-Grenzfläche übertragen, wobei den Oberflächenladungen nun Grenzflächenladungen entsprechen und Ladungen im Metall hinzugefügt werden. Es wird wiederum Ladungsneutralität nach [Gleichung 2-50](#) betrachtet. Die Ursache für die Grenzflächenladungen kann neben Oberflächenzuständen durch nicht gesättigte chemische Bindungen auch durch die Kopplung von Wellenfunktionen des Metalls

¹⁷ engl.: charge neutrality level

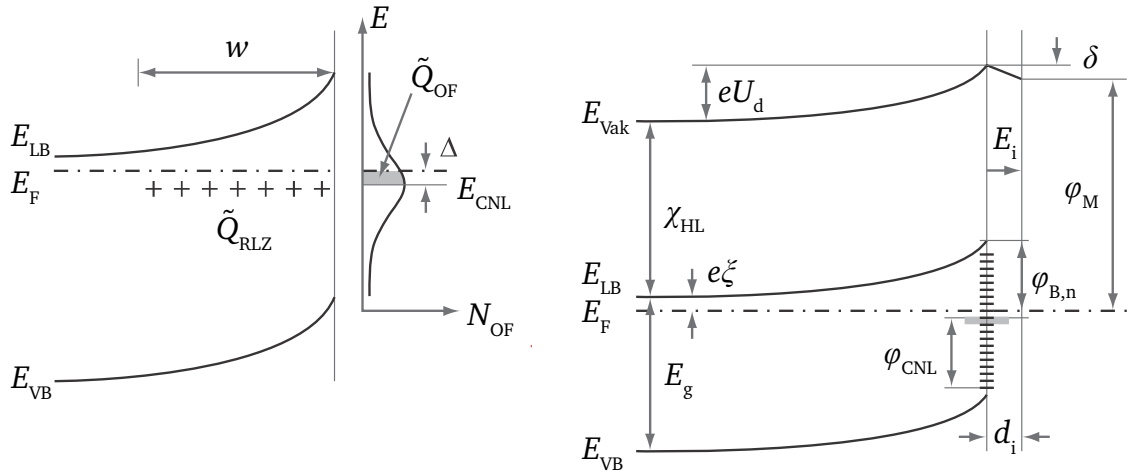


Abbildung 2.28: Links ist das Energiebanddiagramm eines n-Halbleiters mit geladenen Oberflächenzuständen gezeigt. Hierbei werden die negativen Ladungen an der Oberfläche \tilde{Q}_{OF} durch die Ausbildung einer Raumladungszone und positiven Ladungen \tilde{Q}_{RLZ} im Halbleiter kompensiert. Ausschlaggebend hierfür sind die Positionen des Fermi-niveaus E_F und des Ladungsneutralitätsniveaus E_{CNL} . Auf der rechten Seite ist das nach Cowley und Sze benannte Modell eines n-Halbleiters mit Oberflächenzuständen im Kontakt mit einem Metall gezeigt. Die Oberflächenzustände werden durch Einführen einer Zwischenschicht mit der Dicke d_i einbezogen.

mit denen des Halbleiters gegeben sein. Bei letzterem handelt es sich um vom Metall induzierte Zustände (MIGS¹⁸) [190–192].

$$\tilde{Q}_{RLZ} + \tilde{Q}_{GF} + \tilde{Q}_M = 0 \quad (2-50)$$

Das empirische Modell nach Cowley und Sze fügt nun die Grenzflächenzustände in Form einer isolierenden Schicht mit der Dicke d_i und relativer Permittivität ϵ_i zwischen Halbleiter und Metall ein. Die resultierende Barrierenhöhe ist dann durch Gleichung 2-51 gegeben, wobei die Konstanten c_1 und c_2 in den Gleichungen 2-52 und 2-53 angegeben sind und die Größen in Abbildung 2.28 dargestellt sind.

$$\begin{aligned} \phi_{B,n} = & c_2 (\varphi_M - \chi_{HL}) + (1 - c_2) (E_g - \varphi_{CNL}) + \\ & \left\{ \frac{c_1 c_2^2}{2} - c_2^{3/2} \left[c_1 (\varphi_M - \chi_{HL}) + (1 - c_2) \frac{c_1}{c_2} (E_g - \varphi_{CNL}) - \frac{c_1}{c_2} \xi + \frac{c_1^2 c_2}{4} \right]^{1/2} \right\} \end{aligned} \quad (2-51)$$

$$c_1 = \frac{2q\epsilon_s\epsilon_0 N_D d_i^2}{(\epsilon_i\epsilon_0)^2} \quad (2-52)$$

$$c_2 = \frac{\epsilon_i\epsilon_0}{\epsilon_i\epsilon_0 + qd_i N_{GF}} \quad (2-53)$$

¹⁸ engl.: metal induced gap states

In Gleichung 2-51 sind nur die ersten zwei Summanden zur Berechnung der Höhe der ausgebildeten Barriere entscheidend. Hierbei besitzt die Konstante c_2 , welche dem vorher erwähnten Grenzflächenindex S entspricht, eine tragende Rolle. Sie hängt von der Konzentration von Grenzflächenzuständen N_{GF} ab. Für $c_2 = 1$ gilt das Schottky-Modell mit $\varphi_B = \varphi_M - \chi_{HL}$, welches auch als Schottky-Limit bezeichnet wird. Die Konstante c_2 geht für eine hohe Konzentration von Grenzflächenzuständen N_{GF} gegen null. Dieser Grenzfall, bei dem die Barrierenhöhe unabhängig von φ_M ist und $\varphi_B = E_g - \varphi_{CNL}$ gilt, wird als Bardeen-Limit bezeichnet. Da jedoch in häufigen Fällen nicht ausreichend Informationen bezüglich der Grenzflächenzustände und dem Grad des Fermi-Level-Pinnings verfügbar sind, ist es stets ratsam, die experimentelle Bestimmung einer Barrierenhöhe beispielsweise durch Röntgen-Photoelektronenspektroskopie der theoretischen Abschätzung vorzuziehen.

2.4.2 Thermionische Injektion über eine Schottky-Barriere

Die thermionische Injektion über eine Schottky-Barriere bezieht sich auf die Ladungsträgerinjektion von einem Metall über eine Barriere φ_B in einen Halbleiter oder Isolator. Dieser Prozess ist schematisch in Abbildung 2.29 dargestellt.

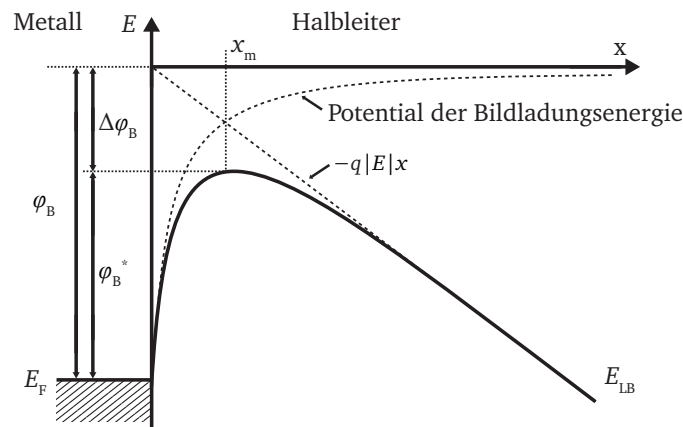


Abbildung 2.29: Schematisches Energiediagramm zur Barrierensenkung an einem Metall/Halbleiter-Kontakt aufgrund des Schottky-Effekts. Die Größe der Absenkung der Barriere wird mit $\Delta\varphi_B$ und die effektive, feldabhängige Barriere mit φ_B^* angegeben.

Beim Mechanismus der thermionischen Injektion ist der Kontakt der Metall/Halbleiter-Grenzfläche der limitierende Faktor für den Stromtransport. Die zugehörige Gleichung zur Berechnung der Stromdichte j ist in 2-54 angegeben. Dabei sind A^* die effektive Richardson-Konstante, m_e^* die effektive Masse des Elektrons und h die Planck-Konstante. Die Prozesse, die zur Stromdichte beitragen, lassen sich in die thermionische Emission der Ladungsträger über die Barriere (φ_B) und die Absenkung der effektiven Barriere ($\Delta\varphi_B$) durch den Schottky-Effekt aufteilen.

$$j = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\varphi_B - \Delta\varphi}{k_B T}\right) \quad \text{mit} \quad A^* = 4\pi q m_e^* k_B^2 / h^3 \quad (2-54)$$

Die thermionische Emission zeichnet sich durch eine exponentielle Abhängigkeit der Stromdichte von der Barrierenhöhe und von T^{-1} aus. Eine Feldabhängigkeit ist erst zu beobachten, wenn der Schottky-Effekt, der im Folgenden erläutert wird, miteinbezogen wird.

Der Schottky-Effekt

Unter dem Schottky-Effekt wird eine bildladungsinduzierte Absenkung der Schottky-Barriere um $\Delta\varphi_B$ aufgrund eines elektrischen Feldes verstanden. Die Bildladung entsteht hierbei durch die Existenz von Elektronen, die sich mit dem Abstand x von dem Metall entfernt aufhalten. Diese Ladungsträger induzieren im Metall eine entgegengesetzte und somit positive Ladung. Die induzierte Ladung weist eine Coulomb-Anziehungskraft F auf, welche in einer Potentialverteilung vergleichbar mit einem Bildladungspotential resultiert. Dieses Potential ist in Gleichung 2-55 angegeben.

$$F = \frac{-q^2}{16\pi\epsilon_r\epsilon_0x^2} \quad (2-55)$$

Über die zu verrichtende Arbeit eines Elektrons von unendlich weiter Entfernung bis zum Ort x (Gleichung 2-56) und das Zusammenfügen mit dem elektrischen Feld $E(x)$ kann die gesamte potentielle Energie E_{pot} bestimmt werden (Gleichung 2-57).

$$E_{\text{pot}}(x) = \int_{\infty}^x F dx = -\frac{q^2}{16\pi\epsilon_r\epsilon_0x} \quad (2-56)$$

$$E_{\text{pot}}(x) = -\frac{q^2}{16\pi\epsilon_r\epsilon_0x} - q|E|x \quad (2-57)$$

Für einen Isolator bzw. undotierten Halbleiter kann dieses Feld als linear von x abhängig angenommen werden.

Das Maximum der potentiellen Energie ergibt dann die effektive Barrierenhöhe und die Verringerung der Barrierenhöhe $\Delta\varphi_B$ gegenüber dem zuvor beschriebenen bildladungsfreien Zustand. Die Absenkung der Barriere hängt hierbei von dem lokalen angelegten Feld E_m und der Permittivität ϵ_r nach Gleichung 2-58 ab. Am Ort x_m wird die maximale potentielle Energie erhalten.

$$\Delta\varphi_B = \sqrt{\frac{qE_m}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}} \quad (2-58)$$

Die Zusammenfassung von thermionischer Emission und Barrierenabsenkung (Gleichung 2-54 und 2-58) resultiert in Gleichung 2-59. Die Stromdichte ist nun proportional zu $\exp(\sqrt{E})$, sodass bei

Auftragung von $\log j$ über \sqrt{E} eine Gerade zu erwarten ist. Die Konstante β bildet hierbei die Zusammenfassung der Konstanten aus Gleichung 2-58.

$$j = A^* T^2 \cdot \exp\left(-\frac{\varphi_B}{k_B T}\right) \cdot \exp(\beta \sqrt{E}) \quad (2-59)$$

Abschließend sind noch zwei Anmerkungen zu geben. Einerseits gilt die Barrierenabsenkung nach Gleichung 2-58 nur für einen feldfreien Metall/Halbleiterkontakt und kann mit Berücksichtigung des Oberflächenpotentials ψ eines n-Halbleiters zu Gleichung 2-60 umgeformt werden.

$$\Delta\varphi_B = \sqrt{\frac{qE_m}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}} = \left[\frac{q^3 N |\psi_s|}{8\pi^2 \epsilon_s^3}\right]^{1/4} \quad \text{mit } |\psi_s| = \varphi_{B,n0} - \varphi_n - V_R \quad (2-60)$$

Andererseits gilt Gleichung 2-59 nur exakt, wenn die mittlere freie Weglänge der injizierten Elektronen größer ist als die Schichtdicke des Materials, in das injiziert wird, und die Elektronen folglich keine Energie durch inelastische Stöße verlieren. Die Elektronen werden dann als „heiße“ Elektronen bezeichnet. Ist die mittlere Weglänge zu klein, dann müssen auch Volumeneigenschaften wie die Beweglichkeit μ der Elektronen in dem Material, in das injiziert wird, berücksichtigt werden. Eine für diesen Fall bessere formelle Beschreibung der Stromcharakteristik liefert Simmons mit Gleichung 2-61 [133, 193].

$$j = 2qN_{LB}\mu E_0 \cdot \exp\left(-\frac{\varphi_B}{k_B T}\right) \cdot \exp(\beta \sqrt{E}) \quad \text{mit } N_{LB} = \left(\frac{2\pi m_e^* k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \quad (2-61)$$

2.4.3 Raumladungsbegrenzte Ströme

Das Konzept raumladungsbegrenzter Ströme basiert auf der Injektion von Ladungsträgern in nichtleitende Materialien mit Hilfe von geeigneten Elektroden. Erst die Entwicklung der Quantenmechanik und die Veröffentlichung der Theorie über die elektronische Struktur von Festkörpern durch Bloch (1928) [194] ermöglichte die Rahmenbedingung für ein Verständnis der elektronischen Leitung in nichtmetallischen Materialien. Vor dieser Zeit war die Funktion eines Isolators weitgehend auf den Schutz elektrischer Leitungen beschränkt.

1940 hatten Mott und Gurney unter Anwendung des Energiebandschemas die richtungsweisende Erkenntnis, dass Ladungsträger in einen Isolator injiziert werden können, wenn dieser mit Ohm'schen Elektroden kontaktiert wird. Grundlage dieser Beobachtung stellte das Analogon einer thermionischen Anregung von Ladungsträgern von einer Kathode in das Vakuum dar. Anstelle der Injektion in das Vakuum werden bei einem Isolator die Ladungsträger aber in das Leitungsband injiziert. Des

Weiteren konnten Mott und Gurney zeigen, dass lokalisierte Elektronenfallen, energetisch in der Bandlücke positioniert, den injizierten Strom am Fluss hindern können.

Allerdings dauerte es bis Mitte der 1950er Jahre, bis aus den Experimenten von Mott und Gurney durch Rose eine abgeschlossene Theorie erarbeitet wurde [195, 196]. Diese Ausarbeitung von Rose resultierte in einer detaillierten Beschreibung des Verlaufs einer Strom-/Spannungs-Kennlinie und der Art und Weise, mit der die raumladungsbegrenzten Ströme durch lokalisierte Fallen reduziert werden können.

Voraussetzung für raumladungsbegrenzte Ströme nach Mott und Gurney ist ein unipolarer Stromtransport, die Vernachlässigung von Diffusionsströmen, die Annahme eines perfekten Isolators und die Injektion über einen perfekten Ohm'schen Kontakt. Daraus folgt, dass nur eine Ladungsträgersorte berücksichtigt wird, in diesem Fall Elektronen, und weder intrinsische Ladungsträger noch Fallenzustände in der Schicht, in die injiziert wird, vorliegen. Diese Randbedingungen sind sehr strikt und lassen nur wenig Spielraum zu, um mit experimentellen Daten verglichen zu werden. Jedoch können mit diesen Annahmen Gleichungen für den Verlauf von Potential φ (Gleichung 2-62), Feld E (Gleichung 2-63) und Raumladungsdichte ρ_{sc} (Gleichung 2-64) in Abhängigkeit des Abstandes x von der Kathode – dem injizierenden Kontakt – aufgestellt werden.

$$\varphi(x) = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2j}{\epsilon_r \epsilon_0 \mu}} x^{3/2} \quad (2-62)$$

$$E(x) = \sqrt{\frac{2j}{\epsilon_r \epsilon_0 \mu}} x \quad (2-63)$$

$$\rho_{sc}(x) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2j \epsilon_r \epsilon_0}{\mu}} \frac{1}{\sqrt{x}} \quad (2-64)$$

Weiterhin ist es möglich, die Stromdichte in Abhängigkeit der angelegten Spannung bei bekannter Schichtdicke d nach Gleichung 2-65, die auch als Child's Gesetz bekannt ist, vorherzusagen. Eine ausführliche Zusammenfassung wird von Lampert und Mark in [197, 198] gegeben.

$$j = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \mu \frac{U^2}{d^3} \quad (2-65)$$

Für die Betrachtung raumladungsbegrenzter Ströme in realen Halbleitern ist es notwendig, intrinsische Ladungsträger und Fallenzustände zu berücksichtigen. Zudem ist es in Bezug auf das in dieser Arbeit betrachtete Material $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ notwendig, die feldabhängige Permittivität und eine Ferminiveau-abhängige Beweglichkeit zu betrachten. Es ist unmöglich all diese Einflüsse getrennt auf analytischem Weg zu betrachten, da diese voneinander abhängen. Da es Gegenstand dieser Arbeit ist, den Stromtransport mit Hilfe dieser Abhängigkeiten zu simulieren, werden die jeweils

notwendigen Grundlagen zusammen mit der Simulation in Kapitel 8 eingeführt. Die Simulationen beginnen hierbei mit der Simulation der hier gezeigten analytischen Lösungen. Die Vertiefung erfolgt dann schrittweise durch Hinzufügen der einzelnen Abhängigkeiten. Im Folgenden werden daher nur die für die generelle Auswertung von jU -Kennlinien notwendigen empirischen Abhängigkeiten vorgestellt.

Empirische Beschreibung raumladungsbegrenzter Ströme

Es gibt verschiedene Ansätze, die Messungen von raumladungsbegrenzten Strömen, die nicht den obigen Voraussetzungen und somit Gleichung 2-65 entsprechen, über empirische Formeln anzupassen und somit Parameter wie die Beweglichkeit der Ladungsträger dennoch auf einfachem Weg bestimmen zu können.

Hierzu werden z. B. diskrete bandnahe Fallenzustände wie in Gleichung 2-66 oder eine exponentielle zum Leitungsband ansteigende Fallverteilung nach Gleichung 2-67 angenommen [197].

$$j = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \theta_n \mu \frac{U^2}{d^3} \quad \text{mit} \quad \theta_n = \frac{n_{\text{free}}}{n_{\text{free}} + n_{\text{trap}}} \quad (2-66)$$

Über θ_n wird hierbei der Anteil der Dichte freier Ladungsträger n_{free} zur Summe der Dichte gefangener Ladungsträger n_{trap} und freier Ladungsträger angegeben. Bei diskreten Fallenzuständen ergibt sich ein spannungs- und ortsunabhängiger Wert von θ , sodass sich die resultierende Abhängigkeit der Stromdichte von der Spannung nicht ändert, sondern nur die Stromdichte um den Faktor θ reduziert wird.

Weiterhin kann für die Bestimmung von n_{trap} nach Gleichung 2-67 eine exponentielle Fallverteilung mit Dichte N_{trap} angenommen werden, deren Abklingverhalten über die Falltemperatur T_{trap} gesteuert werden kann.

$$n_{\text{trap}}(E_{\text{Fn}}) = \frac{N_{\text{trap}}}{E_{\text{trap}}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{LB}} - E_{\text{Fn}}}{E_{\text{trap}}}\right) \quad \text{mit} \quad E_{\text{trap}} = k_B T_{\text{trap}} \quad (2-67)$$

Aus der Lage des Fermi-niveaus E_{Fn} relativ zum Leitungsband E_{LB} , definiert als $E_{\text{LB}} = 0$, ergibt sich dann ein von der Ladungsträgerkonzentration abhängiger Wert von θ_n . Da die Ladungsträgerkonzentration eine Funktion der angelegten Spannung ist, ändert sich nun auch θ_n mit der angelegten Spannung.

Somit bedingt eine exponentielle Fallverteilung einen Anstieg des Exponenten der Spannung auf Werte größer 2. Weiterhin erhöht sich auch der Exponent der Schichtdicke. Eine Verknüpfung beider Exponenten ist über eine spannungsunabhängige Konstante n möglich. Gleichung 2-68 [199] und Gleichung 2-69 [200–202] stellen zwei Möglichkeiten dar, die Erhöhung des Exponenten der Steigung darzustellen.

$$j \propto \mu \frac{U^{n+1}}{d^{2n+1}} \quad \text{mit } n \geq 1 \text{ und Exponent von } U \geq 2 \quad (2-68)$$

$$j = N_{\text{LB}} q^{1-m} \mu \left(\frac{\epsilon \epsilon_0 n}{N_{\text{trap}}(n+1)} \right)^m \left(\frac{2n+1}{n+1} \right)^{(m+1)} \frac{U^{n+1}}{d^{2n+1}} \quad (2-69)$$

Es gibt außerdem Arbeiten, bei denen eine feldabhängige Beweglichkeit auf Grund von Poole-Frenkel artigen Hopping-Prozessen berücksichtigt wird [199, 203–207]. Die Beweglichkeit wird hierbei durch eine energetische Unordnung aufgrund der Wechselwirkung von zufällig orientierten und positionierten Dipolen untereinander in organischen Schichten beeinflusst. Allerdings werden hier wieder die Fallenzustände vernachlässigt. Die Beweglichkeit ist nach Gleichung 2-70 abhängig vom Feld und die Stromdichte ergibt sich dann nach Gleichung 2-71.

$$\mu(E) = \mu_0 \exp(\beta \sqrt{E}) \quad (2-70)$$

$$j = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \mu(E) \frac{U^2}{d^3} \Rightarrow j = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \frac{U^2}{d^3} \mu_0 \exp(\beta \sqrt{E}) \quad (2-71)$$

Die Beweglichkeit lässt sich dann anhand der Steigung bei Auftragung von $\ln(j/E^2)$ über $\ln(\sqrt{E})$ ermitteln. In diesem Zusammenhang gibt β den Poole-Frenkel-Faktor an, der bei Raumtemperatur im Bereich von 0,005 liegt [207, 208].

Eine feldabhängige Permittivität in ferroelektrischen Dünnschichten wurde in [209, 210] für ein Pt/PZT/Pt- und in [211] für ein BST/IrO₂-System behandelt. Eine empirische Formel für die Feldabhängigkeit der Permittivität ist in Gleichung 2-72 gegeben.

$$\epsilon_r(E) = \frac{b^2}{\sqrt{a^2 + E^2}} \quad (2-72)$$

Bei allen empirischen Formeln stellt sich das Problem, dass nur eine einzige Bedingung getrennt von den übrigen eingeführt wird. Es ist keine allgemein gültige, universelle Formel zum Anpassen der Messdaten verfügbar. Zudem ist nicht klar, ob die vorgestellten Untersuchungen, welche vorwiegend an organischen System durchgeführt werden, auf die in dieser Arbeit aufgeführten Messungen an anorganischen Systemen übertragbar sind. Letztere Aussage bezieht sich nicht auf die feldabhängige Permittivität nach Gleichung 2-72, da sich dieser Formalismus auf das Materialverhalten von BST bezieht und dessen Einfluss auf die Strom-/Spannungscharakteristik auf jeden Fall zu erwarten ist.

3 Experimentelle Methoden

In diesem Abschnitt soll auf die verschiedenen experimentellen Methoden, die während dieser Arbeit verwendet wurden, eingegangen werden. Zunächst wird die zur Abscheidung der Materialien verwendete Kathodenzerstäubung vorgestellt. Anschließend wird auf die Methode der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie näher eingegangen. Diese wurde zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und elektronischen Eigenschaften der BST-Schichten sowie der energetischen Bandanpassung an der Grenzfläche verschiedener Materialien genutzt. Die Ellipsometrie wird als Methode zur Schichtdickenbestimmung vorgestellt. In elektrischer und dielektrischer Hinsicht wurden die hergestellten Bauteile mit Hilfe von Strom-/Spannungs- und Impedanzmessungen charakterisiert. Die Vorgehensweise bei der numerischen Simulation von Strom-/Spannungskennlinien wird nur in Grundzügen eingeführt. Die Implementierung und der Vergleich mit gemessenen Kennlinien wird erst in der Auswertung vorgestellt, da deren Entwicklung Hauptbestandteil dieser Arbeit ist.

3.1 Kathodenzerstäubung

Die Kathodenzerstäubung (auch Sputtern genannt) ist eine Dünnschicht-Depositionsmethode, die zur Gruppe der physikalischen Gasphasenabscheidungsmethoden (PVD¹) gehört [212, 213]. Bei der Kathodenzerstäubung wird durch Herausschlagen von Atomen, Molekülen, Ionen oder Clustern aus einem Target, welches das abzuscheidende Material beinhaltet, und Adsorption auf einer Substratoberfläche eine Schicht abgeschieden.

Der Sputterprozess wird durch Anlegen einer Spannung zwischen dem zu zerstäubenden Material und dem Substrat realisiert. Das Prozessgas, welches in der Regel Argon ist, kann über einen Gleichstrom (DC) oder ein Radio-Frequenz- (RF) Wechselfeld ionisiert werden und führt zum Zünden eines Plasmas direkt an der Targetoberfläche. Über ein RF-Wechselfeld kann auch bei nichtleitenden Targetmaterialien eine permanente Entladung ermöglicht werden. Die im Plasma erzeugten Ionen werden über die DC-Spannung auf das Target, das als Kathode geschaltet ist, beschleunigt. Somit wird dort durch den Ionenbeschuss Material abgetragen, welches anschließend auf dem Substrat kondensiert [212]. Bei Verwendung eines RF-Wechselfeldes tritt gleichzeitig eine Abtragung von Target und Substrat auf. Um dies zu vermeiden, wird neben dem Substrat auch die Kammer und Abschirmung des Magnetrons als Anode geschaltet. Somit ist die Fläche A_S , die auf dem Potential des Substrats liegt, viel größer als die Fläche des Targets A_T , was nach Gleichung 3-1 zu einem erhöhten Spannungsabfall am Target U_T im Vergleich zum Substrat U_S führt [212].

$$\frac{U_T}{U_S} = \left(\frac{A_S}{A_T}\right)^4 \quad (3-1)$$

¹ engl.: physical vapour deposition

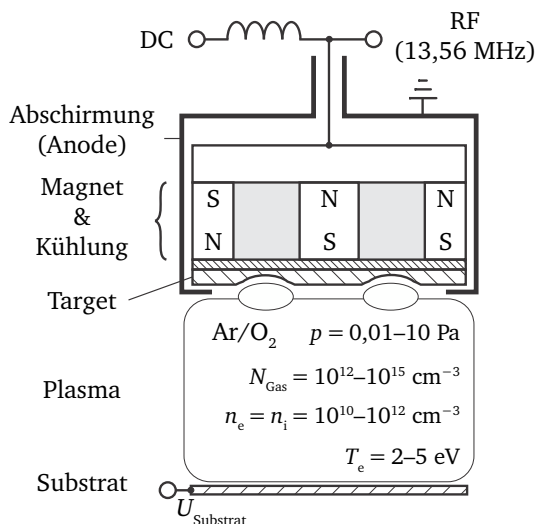


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der Kathodenzerstäubung. Im oberen Teilbereich ist das Planarmagnetron mit Magneten und Kühlung dargestellt. Das Target wird als Kathode geschaltet. Unten befindet sich das Substrat, welches auf ein beliebiges Potential U_{Substrat} gelegt werden kann. Zwischen Substrat und Magnetron befindet sich ein Plasma mit typischen Prozessparametern wie Prozessdruck p , Gasdichte N_{Gas} , Dichte der Ionen n_i und Elektronen n_e und deren Temperatur T_e [217].

Durch den daraus resultierenden höheren Potentialabfall am Target wird auch bei angelegtem RF-Wechselfeld bedeutend mehr Material vom Target als vom Substrat abgetragen, und die Deposition nichtleitender Targetmaterialien wird möglich.

Allgemein besteht eine Sputterdepositionsanlage aus einer Vakuumkammer mit einem heizbaren Probenträger, einem Gaseinlass für das Prozessgas und einem Magnetron mit dem abzuschneidenden Targetmaterial. Entscheidende Prozessparameter sind die Substrattemperatur T_{sub} , die Leistung des Plasmas, der Gesamtdruck p , der Gasfluss der einzelnen Prozessgase und der Abstand von Target zu Substrat d_{TS} [15, 214, 215].

Vor der Abscheidung wird das Substrat für die Abscheidung auf eine bestimmte Temperatur geheizt und ein definierter Druck im Bereich von 10^{-3} mbar bis 10^{-2} mbar eingestellt. Damit sich innerhalb des Plasmas stabile Verhältnisse einstellen können, wird das Plasma vor der Abscheidung räumlich mit Hilfe eines sogenannten Shuttters von der Probe getrennt. Nach Beendigung dieser auch als Konditionierung bezeichneten Phase kann die Abscheidung gestartet werden.

In Abbildung 3.1 ist der Aufbau der Kathodenzerstäubung dargestellt. Das Magnetron verfügt hierbei über ein System von Permanentmagneten, welches sich oberhalb des Targets befindet. Die Magnete erzeugen ein magnetisches Feld, dessen Feldlinien über dem Target geschlossen („balanced magnetron“) oder nicht geschlossen („unbalanced magnetron“) sein können. In dieser Arbeit wurde ausschließlich der balancierte Modus verwendet. Die Nutzung von magnetischen und elektrischen Feldern zwingt die im Plasma enthaltenen Elektronen auf Spiralbahnen nahe der Targetoberfläche. Hierdurch verlängern sich die Bewegungsbahnen der Elektronen, und die Ionisierungswahrscheinlichkeit der Gasatome wird erhöht. Dies hat den Vorteil, dass die Abscheidung bei niedrigeren Drücken und Spannungen aufrecht erhalten wird, wodurch die Zerstäubungsrate im Vergleich zum Sputterprozess ohne Magnetfeld um ein bis zwei Größenordnungen erhöht wird [216]. Nachteilig wirkt sich das Magnetsystem auf die Abtragung der Targetoberfläche aus, was sich in einem kreisförmigen Erosionspfad widerspiegelt. Dies kann insbesondere bei kleinen Target-Substrat-Abständen zu inhomogenen Schichteigenschaften führen [92].

Der Sputterprozess wird neben den Hauptanwendungen der Material- und Oberflächenveredlung und optischen Beschichtung zur Wärmedämmung auch von der Halbleiterindustrie zur Herstellung von integrierten Schaltkreisen genutzt. Hierbei werden die Vorteile hoher Depositionsraten und geringer Betriebskosten mit der Möglichkeit, große Flächen homogen und kontrolliert zu beschichten, vereinigt. Die Kathodenzerstäubung ist ein hochenergetischer Prozess und kann somit zur Abscheidung von Schichten führen, die sich in einem Nicht-Gleichgewicht befinden. Daher ist es möglich, über die Abscheideparameter die Schichteigenschaften gezielt zu beeinflussen und unter Umständen metastabile Phasen zu erhalten. Aufgrund dessen ist es notwendig, die angestrebten Schichteigenschaften nach der jeweiligen Abscheidung anhand geeigneter Methoden wie der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie zu verifizieren.

3.2 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie ist eine der wichtigsten Methoden zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung, der Bindungsverhältnisse und der elektronischen Struktur von Oberflächen und Grenzflächen [218, 219]. Grundlage der Photoelektronenspektroskopie ist der äußere photoelektrische Effekt [220]. Dieser beschreibt, wie aus einer Probe, die mit Licht bestrahlt wird, dessen Energie größer als die Austrittsarbeit der Probe ist, Photoelektronen emittiert werden. Die aus der Probe ausgetretenen Elektronen können anschließend in Abhängigkeit ihrer Energie detektiert werden.

In Abhängigkeit der Anregungsenergie der Strahlung wird zwischen Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) und Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS²) unterschieden. Die wesentlichen Unterschiede der beiden Methoden sind die Informationstiefe, die bei UPS aufgrund der geringeren Energie der Photoelektronen geringer ist, die unterschiedlichen Wirkungsquerschnitte für die Anregung der einzelnen elektronischen Übergänge, bedingt durch die unterschiedliche Energie der Photonen, und die unterschiedliche Energieauflösung [221]. In dieser Arbeit wurde ausschließlich auf die XPS-Methode zurückgegriffen, da die untersuchten Schichten für UPS, bei

² engl.: ultraviolet photoelectron spectroscopy

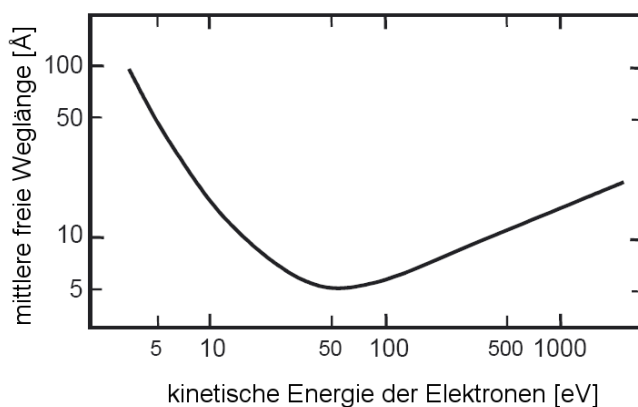


Abbildung 3.2: Darstellung der Informationstiefe der Photoelektronen in Abhängigkeit von deren kinetischer Energie [219].

der üblicherweise eine höhere Intensität des Lichts und damit verbunden höhere Ströme austretender Photoelektronen erreicht werden, eine zu geringe Leitfähigkeit aufweisen, wodurch es zu Aufladungen aufgrund des Emissionsstroms kommen kann.

Die Oberflächenempfindlichkeit, eine der herausragenden Eigenschaften der XPS, beruht auf der geringen mittleren freien Weglänge λ_{PE} der Elektronen in Festkörpern [222]. Die Wechselwirkungen der Elektronen mit Phononen, Plasmonen, Exzitonen und anderen Anregungsprozessen in Festkörpern begrenzen λ_{PE} abhängig von ihrer kinetischen Energie auf wenige Nanometer. Die Energieabhängigkeit von λ_{PE} ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Die Materialabhängigkeit ist dagegen gering.

Physikalische Grundlagen

In einem Festkörper besetzen Elektronen diskrete Energiezustände, deren energetische Lage von der Kernladungszahl Z des Atoms, der Hauptquantenzahl n und dem Bahndrehimpuls l des jeweiligen Orbitals abhängt. Die Lage der Energiezustände wird als Bindungsenergie E_{Bin} bezeichnet und ermöglicht die Identifizierung des Elements und des Orbitals, aus dem das Elektron emittiert wurde. Für diese Identifikation ist es notwendig, die kinetische Energie E_{kin} , die ein Elektron nach Austreten aus der Probe infolge des photoelektrischen Effekts besitzt, mit Hilfe eines Spektrometers zu messen. Bei bekannter Photonenenergie $h \cdot \nu$ der Anregungsstrahlung und Austrittsarbeit des Spektrometers φ_{Spek} kann nach Gleichung 3-2 die Bindungsenergie aus E_{kin} ermittelt werden [222].

$$E_{\text{kin}} = h \cdot \nu - E_{\text{Bin}} - \varphi_{\text{Spek}} \quad (3-2)$$

Die jeweiligen Energien sind in Abbildung 3.3 in Relation zueinander gestellt. In der Regel wird die Bindungsenergie E_{Bin} relativ zum Fermi-niveau E_{F} der Probe bestimmt, sodass E_{Bin} unabhängig von der Austrittsarbeit der Probe φ_{Probe} wird. Dies wird über einen leitenden Kontakt von Probe und Spektrometer erreicht, woraus $E_{\text{F,Probe}} = E_{\text{F,Spek}}$ folgt. Die daraus folgende Notwendigkeit der Berücksichtigung von φ_{Spek} in der Energiebilanz wird technisch durch die regelmäßige Messung des Fermi-niveaus einer sauberen metallischen Oberfläche realisiert. Hierdurch wird die Bindungsenergieskala auf $E_{\text{F}} = 0$ eV kalibriert.

Weiterhin ist in Abbildung 3.3 der schematische Aufbau eines Photoelektronenspektrometers dargestellt. Als Quelle der Photonen dient beispielsweise eine Röntgenröhre, deren Strahlung über einen Kristallmonochromator monochromatisiert und fokussiert wird. Nach Verlassen der Probe gelangen die Photoelektronen über einen Analysator in den Detektor. Um eine ausreichend hohe mittlere freie Weglänge der Elektronen für den Eintritt in das Spektrometer zu erhalten, muss dieser Prozess im Hochvakuum stattfinden.

Der Analysator besteht aus zwei ineinander gesetzten Halbkreisen, an die ein definierter Potentialunterschied angelegt ist, welcher die Energie bestimmt, mit dem ein Elektron den Analysator durchlaufen kann. Diese Energie wird Passenergie E_{Pass} genannt und wird bei den in dieser Arbeit betrachteten Messungen konstant gehalten. Stattdessen wird über eine Verzögerungsspannung vor

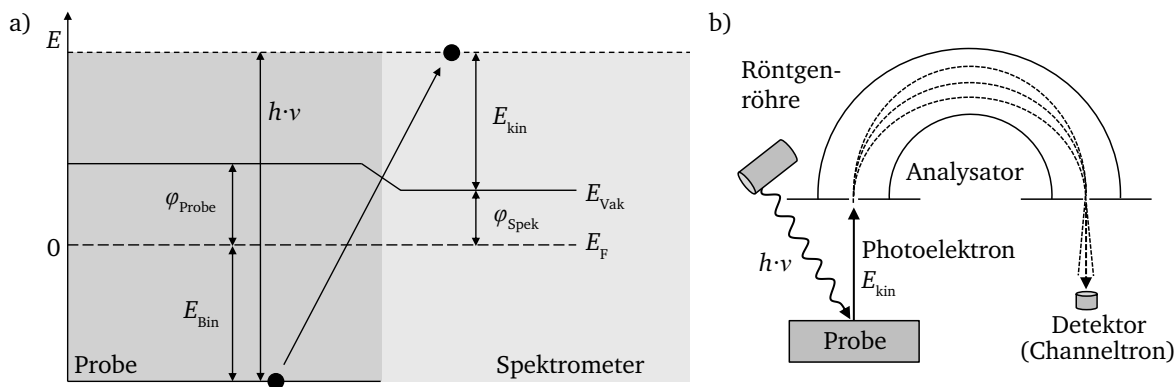


Abbildung 3.3: a) Schematische Beschreibung des Photoemissionsprozesses anhand eines Energiebandschemas. Die grundlegenden Größen bilden die Lichtenergie $h \cdot \nu$, die Bindungsenergie E_{Bin} , die kinetische Energie des Photoelektrons E_{kin} , die Austrittsarbeit der Probe φ_{Probe} , die Austrittsarbeit des Spektrometers φ_{Spek} , die Vakuumenergie E_{Vak} und das Fermi-niveau E_{F} . b) Schematischer Aufbau eines Photoelektronenspektrometers.

dem Analysator die kinetische Energie der Elektronen der Reihe nach an E_{Pass} angepasst, sodass das komplette Spektrum der kinetischen Energie durchfahren werden kann. Die Anzahl der Elektronen wird über sogenannte Channeltrons detektiert, die als Elektronenvervielfacher wirken. Die so verstärkte Messung kann über einen Analog-Digital-Wandler in ein digitales Messsignal umgewandelt werden.

Somit wird durch Auftragung der Zählrate aus den Channeltrons in Abhängigkeit der Verzögerungsspannung, die in die Bindungsenergie E_{Bin} umgerechnet wird, ein Spektrum erhalten. Dieses Spektrum enthält die Emissionslinien der in der betrachteten Schicht enthaltenen Elemente sowie einen durch inelastische Streuung erzeugten Untergrund.

Quantitative Analyse mit XPS

Die chemische Zusammensetzung an der Probenoberfläche kann aus den integralen Intensitäten der Emissionslinien der enthaltenen Elemente bestimmt werden. Zuvor muss jedoch der Untergrund abgezogen werden, der durch Elektronen entsteht, die auf ihrem Weg zur Oberfläche durch inelastische Stöße Energie verloren haben. Die Intensität einer Emissionslinie ist abhängig von der Konzentration von Atomen eines Elements n , dem Wirkungsquerschnitt der Photoionisation σ , der geometrischen Anordnung von Quelle und Detektor sowie der Transmissionswahrscheinlichkeit eines Elektrons durch den Analysator [223]. Die aufgeführten Größen, ausgenommen die Konzentration von Atomen, lassen sich über atomare Empfindlichkeitsfaktoren S zusammenfassen.

Für die Auswertung der quantitativen Zusammensetzung ist es notwendig die vom Hersteller des Spektrometers angegebenen Empfindlichkeitsfaktoren S der jeweiligen Emissionslinie eines Elements in die Berechnung einzubeziehen [223]. Bei Annahme einer homogen zusammengesetzten

Probe lässt sich durch Bildung der Verhältnisse der integrierten Intensitäten der Photoemissionslinien die Konzentration C_x eines bestimmten Elements x in Form von Gleichung 3-3 bilden:

$$C_x = \frac{n_x}{\sum n_i} = \frac{I_x/S_x}{\sum I_i/S_i} \quad (3-3)$$

Bestimmung von Oberflächen- und Grenzflächenpotentialen

Die Basis zur Bestimmung von Oberflächen- und Grenzflächenpotentialen bildet die Bestimmung der Bindungsenergie der Rumpfniveaus E_{Bin} und des Valenzbandmaximums E_{VB} homogener Schichten. Diese Werte werden relativ zum Fermi-niveau bei $E_F = 0$ eV einer reinen Silberoberfläche bestimmt. Zur Verdeutlichung sind die Hauptemissionslinie und deren Bindungsenergien E_{Bin} der Elemente von BST und das Valenzbandspektrum mit E_{VB} in Abbildung 3.4 beispielhaft dargestellt.

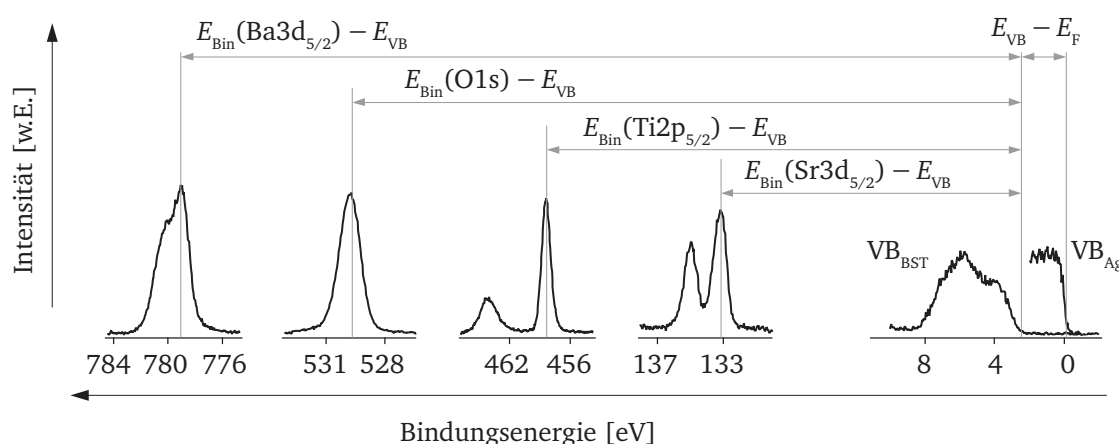


Abbildung 3.4: Darstellung der Bindungsenergieabstände der Rumpfniveaus in Bezug auf das Valenzbandmaximum für die Elemente von BST nach [16]. Als Referenz der Bindungsenergieskala dient das Fermi-niveau E_F einer sauberen Silberoberfläche.

Wird ein bestimmtes Material, im Folgenden als Schicht bezeichnet, auf ein Substrat abgeschieden, so stellt sich die Frage, wie die Festkörperpotentiale an der Grenzfläche beider Materialien verlaufen und ob Valenzbandmaximum E_{VB} oder Leitungsbandminimum E_{LB} an der Grenzfläche einen Sprung aufweisen. Letzteres gibt die Potentialbarriere der Elektronen an der Grenzfläche an, solange beide Materialien nicht entartet sind. Ist eines der Materialien entartet, so ist dessen Fermi-niveau an Stelle des Leitungsbandminimums zu berücksichtigen. Die genannten Informationen können über ein sogenanntes Grenzflächenexperiment, welches in Abbildung 3.5 schematisch dargestellt ist, erhalten werden.

Um den Verlauf der Potentiale an einer Grenzfläche zu erhalten, ist es notwendig, der Reihe nach sehr dünne Schichten auf ein Substrat abzuscheiden und die energetische Entwicklung der Bindungsenergien der Rumpfniveaus mit steigender Schichtdicke zu verfolgen, wie von Waldrop vorgeschlagen wurde [224]. Die Positionen der Valenzbandmaxima E_{VB} von Substrat und Schicht können jeweils vor dem ersten und nach dem letzten Schritt des Abscheidungsprozesses unbeeinflusst vom anderen Material gemessen werden. Für nicht zu hohe Schichtdicken überlagern sich die Signa-

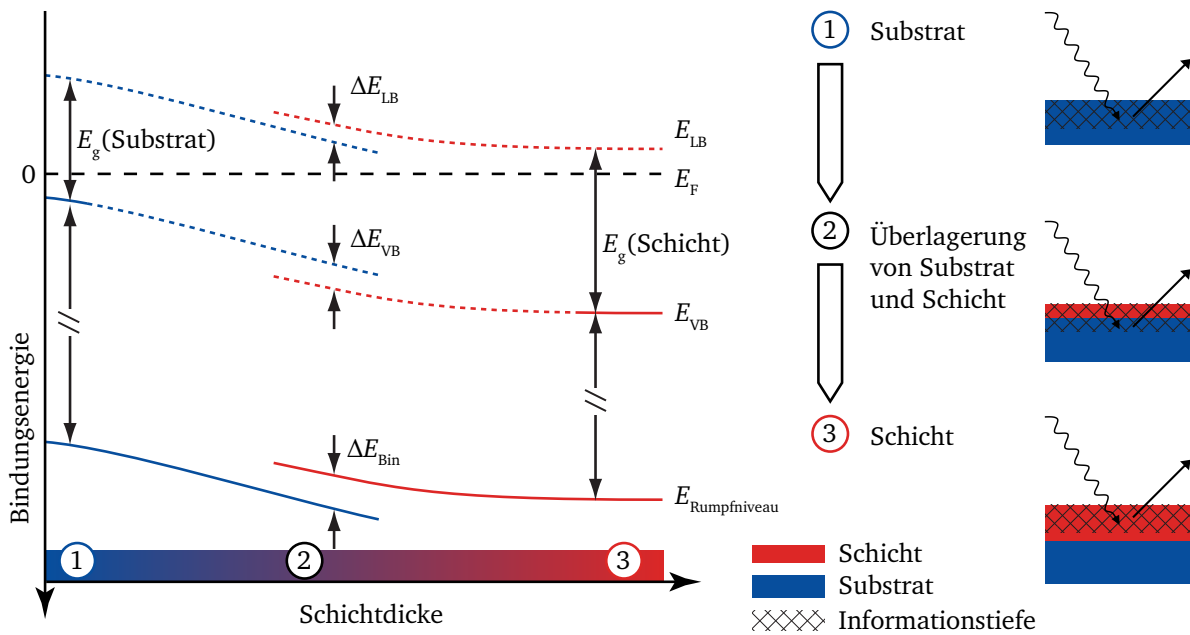


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung eines Grenzflächenexperiments nach Klein [225]. Über eine schrittweise Abscheidung einer Schicht auf ein Substrat und die Messung der Rumpfniveaus kann der Verlauf der angegebenen Potentiale an der Grenzfläche bestimmt werden.

le der Valenzbänder beider Materialien, wodurch eine eindeutige Zuordnung von E_{VB} unmöglich wird. Jedoch kann der Verlauf von $E_{VB}(x)$ anhand des Verlaufs der Bindungsenergien der Rumpfniveaus $E_{Rumpfniveau}$ bestimmt werden. Hierbei kommt die Tatsache zum Tragen, dass der Abstand von Valenzbandmaximum zu Rumpfniveau eines Materials konstant bleibt, solange keine Grenzflächenreaktion die Lage des Rumpfniveaus oder des Valenzbandes chemisch verschiebt. Kann diese chemische Verschiebung anhand der Betrachtung der mit XPS gemessenen Rumpfniveaus ausgeschlossen werden, ist es möglich den Verlauf der Rumpfniveaus auf das Valenzbandmaximum zu übertragen und relativ zum Valenzband der jeweils reinen Schicht aufzutragen.

Somit kann direkt auf einen Versatz der Valenzbandmaxima ΔE_{VB} an der Grenzfläche geschlossen werden. Mit Hilfe anderweitig bestimmter Bandlücken-Energien von Substrat $E_g(\text{Substrat})$ und Schicht $E_g(\text{Schicht})$ kann weiterhin der Versatz der Leitungsbandminima ΔE_{LB} bestimmt werden.

Zur Verdeutlichung der Vorgehensweise sind die mit XPS direkt bestimmten Werte in **Abbildung 3.5** als durchgezogene Linien und die berechneten Verläufe als gestrichelte Linien angegeben.

3.3 Strom-/Spannungsmessungen

Bei einer Strom-/Spannungsmessung wird nach Anlegen einer bestimmten Spannung für eine definierte Zeitdauer der Strom, der durch eine Probe fließt, gemessen. Anhand eines einzelnen Messpunktes kann jedoch keine Aussage darüber getroffen werden, ob der gemessene Strom einem Gleichgewichtszustand zuzuordnen ist. Daher ist es notwendig, die Messung zeitlich zu verifizieren. Alternativ kann auch über den Vergleich der Strommessung bei ansteigender und abfallender Spannung eine Aussage über den Grad der Relaxation getroffen werden. Für den Nachweis einer

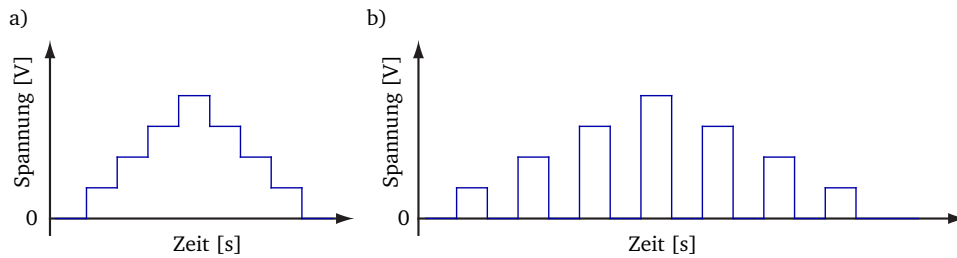


Abbildung 3.6: Vergleich des Spannungsverlaufs für a) Stufen-Modus und b) Puls-Modus.

ausreichenden Relaxation ist es somit notwendig, dass für eine Strommessung wegunabhängig der gleiche Wert ermittelt wird.

Die Strommessung kann allgemein über zwei verschiedene Spannungsprofile durchgeführt werden. Dies ist der Stufen-Modus und der Puls-Modus, welche in Abbildung 3.6 dargestellt sind. Der Stufen-Modus stellt die einfachste Variante eines Spannungsprofils dar und besteht aus kontinuierlich ansteigenden und abfallenden Spannungsschritten. Hierbei werden die Schrittweite der Spannung und die Haltezeit konstant gehalten. Jeder Spannungsschritt wird zunächst für eine bestimmte Zeit gehalten, bevor die Strommessung durchgeführt wird.

Beim Puls-Modus werden im Vergleich zum Stufen-Modus zwischen die jeweiligen Spannungsschritte Haltezeiten eingefügt, in denen sich die Probe in einem kurzgeschlossenen Zustand befindet. Somit befindet sich die Probe vor jedem Spannungsschritt im Ursprungszustand.

Die Puls-Methode erzeugt eine geringere Erwärmung der Probe, da die Probe im praktisch kurzgeschlossenen Zustand abkühlen kann. Jedoch erhöht dies auch die Dauer zur Durchführung einer Strom-/Spannungsmessung. Weiterhin kann über die Puls-Methode eine Degradation der zu untersuchenden Schicht verringert werden. Kann beides jedoch ausgeschlossen werden, ist es ausreichend auf den schnelleren Stufen-Modus zurückzugreifen.

Über die fortlaufende Messung des Stroms bei einer festgehaltenen Spannung kann der Relaxationsstrom gemessen werden, um anschließend die notwendige Haltezeit vor dem Einsetzen der Strommessung für den Stufen-Modus zu bestimmen. Die Relaxationszeit τ des Polarisationsstroms richtet sich nach dem Produkt von Widerstand R und Kapazität C des betrachteten Bauteils ($\tau = RC$). Wie in den Grundlagen beschrieben, kann eine Probe auch eine Verteilung von Relaxationszeiten nach dem Curie-von Schweidler-Verhalten aufweisen, und die Relaxationszeit kann Werte bis zu 1000 s erreichen. Für die Messung von Relaxationsströmen ist von einem spannungslosen Ursprungszustand auszugehen, weshalb zur Auswertung von Relaxationsströmen der Puls-Modus genutzt werden muss.

3.4 Numerische Simulationen mit Hilfe von MATLAB

Die Software MATLAB (kurz für MATrix LABoratory) ist kommerziell über das Unternehmen The MathWorks, Inc. erhältlich. Sie dient zur Lösung mathematischer Probleme und zur grafischen Darstellung der erhaltenen Ergebnisse. Primär ist MATLAB für numerische Berechnungen mithilfe von Matrizen ausgelegt. Auf der Basis von MATLAB gibt es eine Vielzahl von Erweiterungen. Unter

anderem können hiermit Differentialgleichungen (DGL) wie gewöhnliche Differentialgleichungen (ODE³) und Randwertprobleme (BVP⁴) behandelt werden. Beide Arten sollen im Folgenden betrachtet werden.

MATLAB code ode45

Die Programmierung des in dieser Arbeit verwendeten Codes in MATLAB unterteilt sich in drei Stufen. Als innerste Stufe 1 steht die Berechnung der DGL, also der eindimensionalen Poisson-Gleichung, bei einer festgelegten Stromdichte. Aus dieser Berechnung folgt neben dem Verlauf von ortsabhängigen Variablen wie $E_{Fn}(x)$ und $\mu(x)$ die errechnete nötige Spannung, um die gegebene Stromdichte für diesen Parametersatz zu erreichen. In der mittleren Stufe werden nun nacheinander Werte für die Stromdichte logarithmisch ansteigend an Stufe 1 gesendet, um diese mit den zurückgegebenen Spannungswerten zu notieren. Aus einer Reihe von Werten für Stromdichte und Spannung folgt dann die Auftragung der Strom-/Spannungskennlinie. Mit Hilfe der letzten Stufe ist es zudem möglich, einen Parameter gezielt zu variieren und die daraus folgenden jU-Kennlinienscharen gesammelt aufzutragen. Hierbei ist es auch möglich, gemessene jU-Kennlinien zum Vergleich darzustellen. Im Folgenden soll die Programmierung der innersten Stufe zur Lösung der DGL näher beleuchtet werden.

Zur Lösung der DGL wurde der „solver“ ode45 verwendet, welcher für Ausgangswertprobleme vorgesehen ist. Die erforderliche MATLAB-Befehlszeile sieht wie folgt aus:

```
» sol = ode45tb(@bvp5ode,[0 2e-7], [phi0 E0])
```

Hierbei gibt sol den Namen der Struktur an, in die die Lösung gespeichert wird; ode45tb den verwendeten solver (tb bezeichnet den in dieser Arbeit modifizierten Code des solvers); @bvp5ode ruft die Funktion auf, in der die DGL und alle abhängigen Formeln stehen (der Name kann willkürlich gewählt werden); [0 1e-5] beschreibt Start- und Endwert der x-Koordinate; [phi0 E0] beschreibt die Ausgangswerte von $\varphi(x=0)$ und $E(x=0)$ ⁵.

Eine der überragenden Eigenschaften von ode45 ist die Fähigkeit, die Schrittweite bei der Simulation der gegebenen Genauigkeit anzupassen. Somit passt sich der „solver“ automatisch der jeweiligen Komplexität eines Problems an und kann Bereiche, in denen die Lösung relativ einfach ist, schnell lösen und Rechenzeit einsparen. Die vorherige Angabe einer Schrittweite ist nicht notwendig. Es wird die explizite Runge-Kutta-Methode verwendet, welche vergleichsweise effizient ist [226].

³ engl.: ordinary differential equation

⁴ engl.: boundary value problem

⁵ Bei einer Wahl von $E(x=0) = 0$ ist es allerdings aufgrund einer Divergenz der Ladungsträgerkonzentration nicht möglich, die Simulation dieses Problems auszuführen, weshalb zunächst $E(x=0) = 1 \cdot 10^{-5}$ V/m gewählt wurde, was mehrere Größenordnungen kleiner als die zu erwartenden Werte für die Feldstärke ist. Näheres zu weiteren Anpassungen findet sich in Kapitel 8.2.1.

MATLAB fordert für die Lösung einer Differentialgleichung n -facher Ordnung die Aufteilung in n Differentialgleichungen erster Ordnung. Daher muss die eindimensionale Poisson-Gleichung (3-4) wie folgt in Gleichung 3-5 und 3-6 unterteilt werden:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{dE}{dx} = -\frac{\rho_{SC}}{\epsilon_r\epsilon_0} \quad (3-4)$$

$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{dy(1)}{dx} = -E = z = -y(2) \quad (3-5)$$

$$\frac{dE}{dx} = \frac{dy(2)}{dx} = \frac{\rho_{SC}}{\epsilon_r\epsilon_0} \quad (3-6)$$

MATLAB geht für eine DGL zweiter Ordnung von einer Matrix bestehend aus einer Spalte und zwei Zeilen aus, wobei in Zeile 1 mit $y(1)$ das Potential φ und in Zeile 2 mit $y(2)$ das elektrische Feld E steht. In dieser Form wurden auch die Ausgangswerte gegeben ($[\varphi_0 \ E_0]$ bzw. $[y(1) \ y(2)]$). Um die DGL zu lösen, wird die Funktion `bvp5ode` verwendet, wobei `dydx` aus der Matrix mit den Werten $[dy(1)/dx \ dy(2)/dx]$ besteht.

```
» function dydx = bvp5ode(x,y)
» dydx =[-y(2)
»      rho./epsr./eps0];
```

Die Grundlage für die Simulation mit Hilfe von MATLAB ist nun gelegt. Die Funktion `bvp5ode` kann nun in beliebiger Form mit Formeln, die von $\varphi = y(1)$ oder $E = y(2)$ abhängig sind, erweitert werden. Als Beispiel soll die Implementierung des allgemeinen Ohm'schen Gesetzes dienen. Hier wird Formel 8-5 herangezogen und nach n_{curr} aufgelöst sowie E durch $y(2)$ ersetzt.

```
» function dydx = bvp5ode(x,y)
» mue=1e-8;
» ncurr=J./e1./mue./y(2);
» rho=ncurr.*e1;
» dydx =[-y(2)
»      rho./epsr./eps0];
```

MATLAB code `bvp4c`

Mit dem oben vorgestellten „solver“ `ode45` ist es möglich Ausgangswertprobleme zu lösen. Dies bedeutet, dass die Randbedingungen daher nur an einer Seite des zu simulierenden Bauteils gesetzt

werden können. Für eine realistischere Simulation ist es jedoch notwendig, Randbedingungen an beiden Seiten des Bauteils festzulegen. Hierzu kann der „solver“ bvp4c genutzt werden, welcher es ermöglicht, Randwertprobleme zu lösen. Der Rechenaufwand ist ungleich höher als beim ode45, da hier nicht von einer Seite gestartet werden kann, sondern das Problem gleichzeitig über alle Werte von x gelöst wird. Hierzu ist die Aufstellung einer Jacobi-Matrix notwendig.

Numerische Ableitung zur Bestimmung der Steigung des $\log j$ über $\log U$ Verlaufs

Für die numerische Ableitung von $\ln j$ nach $\ln U$ von Messdaten wurde Gleichung 3-7 genutzt, welche einen Fehler vierter Ordnung aufweist. Die Schrittweite der Spannungsschritte ist mit h angegeben [226].

$$f'(x_i) = \frac{(f_{i-2} - 8f_{i-1} + 8f_{i+1} - f_{i+2})}{12h} \text{ mit } O(h^4) \quad (3-7)$$

Diese Gleichung konnte nicht für die simulierten jU -Kennlinien genutzt werden, da hier die Spannungsschritte nicht äquidistant sind. Daher konnte nur Gleichung 3-8 mit einem Fehler erster Ordnung genutzt werden.

$$f'(x_i) = \frac{(f_{i+h} - f_i)}{h} \text{ mit } O(h) \quad (3-8)$$

3.5 Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie beinhaltet die Messung der frequenzabhängigen Klein-Signal-Antwort jeder Art von Materialien. Ausgangspunkt ist das Anlegen einer alternierenden Spannung mit definierter Amplitude und Frequenz an eine Probe und die Messung von Real- und Imaginärteil der Impedanz. Es ist weiterhin möglich eine zusätzliche Gleichspannung an die Probe anzulegen. Bei Festhalten der Frequenz und Durchfahren der Gleichspannung wird von einer spannungsabhängigen Impedanzmessung und bei Festhalten der Gleichspannung und Variation der Frequenz von einer frequenzabhängigen Impedanzmessung gesprochen.

Häufige Anwendung findet die Impedanzspektroskopie bei der Analyse von Dielektrika, Halbleitern, Elektrolyten oder auch biologischen Materialien [227]. Die Impedanzspektroskopie wird in allen Bereichen eingesetzt, in denen die elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften von Materialien und Systemen untersucht werden sollen. Einen wichtigen Aspekt bildet hierbei die Möglichkeit das Verhalten realer Systeme direkt auf idealisierte Ersatzschaltbilder zu übertragen. Physikalische Prozesse, die nebeneinander ablaufen, können mit dieser Methode voneinander getrennt werden, wenn sich deren Zeitkonstanten ausreichend unterscheiden. Jedoch liegen einige Gefahren in der Auswahl des entsprechenden Schaltbildes und der Verknüpfung mit realen physikalischen Prozes-

sen, da oft unterschiedliche Ersatzschaltbilder zu identischen Ergebnissen führen, was im Folgenden gezeigt werden soll [34].

Ein Vorteil der Impedanzspektroskopie ist, dass Informationen über Materialeigenschaften über einen großen Frequenzbereich in überschaubarer Zeit erhalten werden können. Die Methode arbeitet zerstörungsfrei und weist eine relativ geringe Störanfälligkeit auf, solange die betrachteten Bauteile weder eine zu hohe, noch eine zu geringe Leitfähigkeit aufweisen. Besonders für sehr langsame Prozesse (große Werte der Relaxationszeit τ) oder Prozesse, die sich über einen großen Zeitbereich (weite Verteilung von τ) erstrecken, wird die Analyse erschwert. Letzteres kann dazu führen, dass die Prozesse von anderen Hochfrequenz-Einflüssen überlagert werden.

Dieses Kapitel soll einen Überblick über die Messgrößen und deren Umrechnung in weitere relevante Größen, die Messmethodik und die Möglichkeiten zum Anpassen der Messdaten über Fitten liefern. Die theoretischen Grundlagen für die Impedanzspektroskopie, wie die dielektrische Nachwirkung nach Wagner [44], sind in den Grundlagen für diese Arbeit besprochen (siehe Kapitel 2.2).

Die Auftragung und Auswertung von Impedanzdaten kann in vier Nomenklaturen vorliegen: der Impedanz Z , der Admittanz Y , dem Modulus M und der Permittivität ϵ . Diese lassen sich durch den Oberbegriff Immittanz zusammenfassen. In der Regel wird jedoch nur von Impedanz gesprochen, da dies meist die Messgröße darstellt und somit die Grundlage für die Auswertung von Messdaten bildet. Grundsätzlich stellen alle vier Schreibweisen komplementäre Auftragungsformen der Immittanz dar, wobei die Abhängigkeit von der Frequenz und somit die Gewichtung unterschiedlich ist. Bei der Auftragung der Impedanz werden Prozesse bei niedrigen Frequenzen hervorgehoben, während bei der Admittanz Unterschiede im hohen Frequenzbereich deutlicher sichtbar sind. Dies liegt daran, dass sich bei der Auftragung der komplexen Ebene entweder die hohen oder niedrigen Frequenzen aufgrund der linearen Darstellung nahe des Ursprungs häufen. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 3.7 die Richtung ansteigender Frequenz aller Schreibweisen dargestellt. Eine übersichtliche Verknüpfung von Ersatzschaltbild, Verlauf der Ortslinie in komplexer Ebene und möglichen physikalischen Ursachen findet sich in [228].

Abbildung 3.7 entstammt einer Betrachtung nach Hirose und West [229] und soll neben dem Frequenzverlauf die Vielzahl von Ersatzschaltbildern verdeutlichen, mit deren Hilfe eine Impedanzmessung angepasst werden kann. Mit allen drei Schaltbildern ist es möglich, die gleiche Messung anzupassen, solange die in [229] genannten Beziehungen für die Widerstände R_i und Kapazitäten C_i genutzt werden. Somit sind aus einer Impedanzmessung erhaltene Daten nur belastbar, wenn ein physikalisch sinnvolles Ersatzschaltbild zugrunde gelegt wird.

In vielen Bereichen der Forschung an elektrischen Bauteilen besteht ein großes Interesse am Verständnis der transienten Antwort der Polarisation, welche über etliche Größenordnungen der Zeit bzw. Frequenz untersucht werden kann. Obwohl es eine Vielzahl von Messdaten gibt, gelingt es nur schwer, das Verhalten von Dielektrika physikalisch eindeutig zu beschreiben. Oftmals liegen nur teilweise spekulative Modelle oder empirische Formeln vor [54]. Trotzdem schreitet das Verständnis der dielektrischen Antwort kontinuierlich fort. Häufig kann dabei beobachtet werden, dass idealisierte Komponenten wie ein Widerstand oder Kondensator nicht für die Beschreibung realer Systeme ausreichend sind. In dieser Situation ist es möglich, sich mathematisch über ein Element mit konstanter

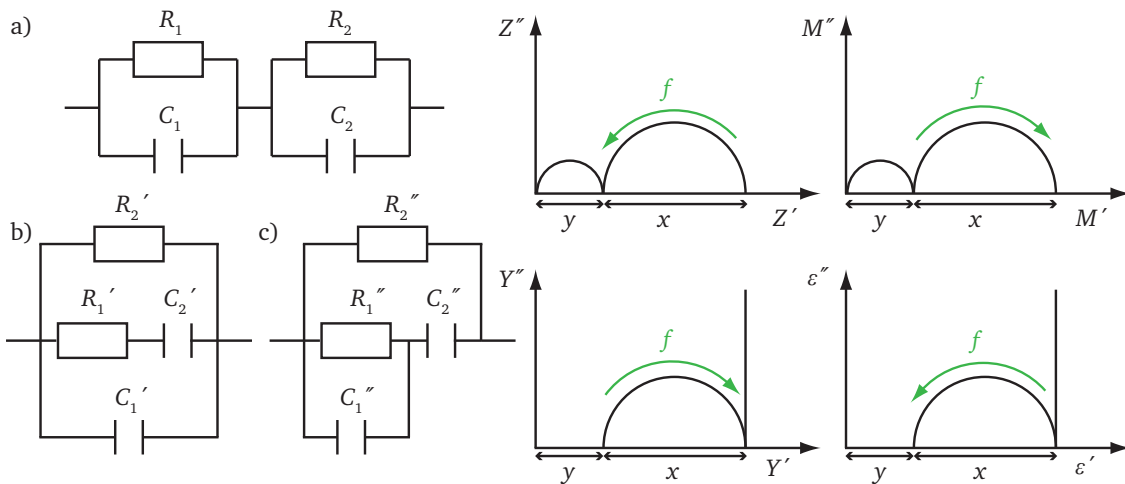


Abbildung 3.7: Vergleich dreier Ersatzschaltbilder, die die gleiche dielektrische Antwort zeigen. Bei der Auftragung der vier Immitanz-Schreibweisen ist zusätzlich die Richtung ansteigender Frequenz gezeigt. Die Beziehungen, über die sich die Ersatzschaltbilder verknüpfen lassen, sind in [229] tabelliert.

Phase θ auszuhelfen, dessen Phase ungleich der idealer Komponenten (Kondensator: $\theta = -90^\circ$, Widerstand: $\theta = 0^\circ$, Induktivität: $\theta = 90^\circ$) und frequenzunabhängig ist. Dieses Element wird als CPE bezeichnet und wurde in Kapitel 2.2 eingeführt. Zudem wird auf die Implementierung eines CPE, welches nur durch Fitten möglich ist, weiter unten bei der Vorstellung des Fittens von Impedanzdaten näher eingegangen. Auch hierbei gilt, dass bei Verwendung eines CPE eine physikalische Grundlage nötig ist.

Grundlegende Gleichungen

Über eine frequenzabhängige Impedanzmessung werden als Parameter der Realteil \Re und der Imaginärteil \Im der Impedanz in Abhängigkeit der Frequenz f erhalten. Alle zur Auswertung nötigen Komponenten wie der Phasenwinkel θ werden aus diesen Größen berechnet und erhalten abweichende Bezeichnungen, auch wenn diese den Messgrößen \Re oder \Im entsprechen sollten. Dies soll dazu beitragen, eine bessere Trennung von Messdaten zu berechneten Daten zu erhalten.

Realteil \Re und Imaginärteil \Im lassen sich in der Vektorebene wie in Abbildung 3.8 darstellen. Der Phasenwinkel θ gibt die Verschiebung der Amplitude des Stroms relativ zur Amplitude der Spannung U wieder.

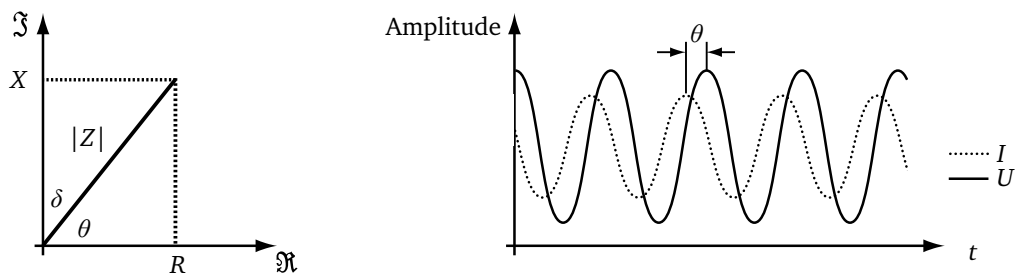


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Impedanz in der Vektorebene und zeitlicher Verlauf der Amplitude von Strom I und Spannung U .

Die Impedanz Z spaltet sich nach Gleichung 3-9 in den Realteil Z' und Imaginärteil Z'' auf. Diese Größen können mit den Messwerten des Geräts (\Re und \Im) gleichgesetzt werden.

$$Z = Z' + iZ'' = \Re + i\Im \quad (3-9)$$

Weiterhin lässt sich die Impedanz direkt in ein als Serie von Realteil und Imaginärteil geschaltetes Ersatzschaltbild mit $\Re = R$ dem Widerstand und $\Im = X$ dem Blindwiderstand übertragen. Diese Möglichkeit, Messgrößen wie \Re direkt auf reale Größen eines Ersatzschaltbildes wie R zu übertragen, ist nur in dem in Abbildung 3.9 a) und Gleichung 3-10 gegebenen Ausnahmefall vorhanden. Dagegen kann für ein paralleles Glied von R und X und Impedanzdaten als zur Verfügung stehende Messgröße kein direkter Zusammenhang gegeben werden. In diesem Fall setzen sich der Realteil \Re bzw. der Imaginärteil \Im aus den beiden Größen R und X über Gleichung 3-11 zusammen. Schematisch soll dies in Abbildung 3.9 b) verdeutlicht werden.

$$Z = R + iX \quad \text{für } RX \text{ in Serie} \quad (3-10)$$

$$Z = \frac{iRX}{R + iX} = \frac{RX^2}{R^2 + X^2} + i \frac{R^2X}{R^2 + X^2} \quad \text{für } RX \text{ parallel} \quad (3-11)$$

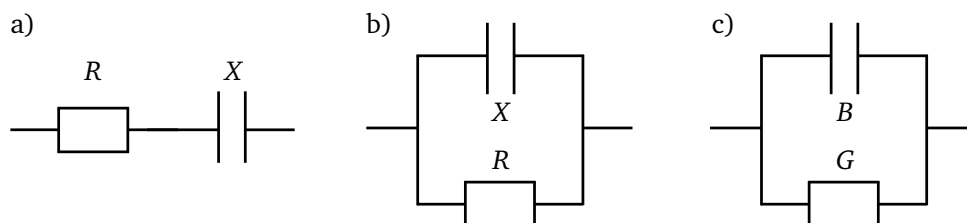


Abbildung 3.9: Darstellung der Ersatzschaltbilder von a) serielllem Widerstand R und Blindwiderstand X , b) parallelem R und X sowie c) parallelem Leitwert G und Blindwert B . Während für a) und c) die Größen direkt mit Z' und Z'' bzw. Y' und Y'' gleichgesetzt werden können, ist für b) Gleichung 3-11 notwendig.

Die wenig intuitive Bezeichnung des Imaginärteils als X ermöglicht es nun, den Imaginärteil kapazitiv über eine Kapazität C (Gleichung 3-12) oder induktiv über die Induktivität L (Gleichung 3-13) auszudrücken.

$$X_C = \frac{1}{2\pi f C} \quad (3-12)$$

$$X_L = 2\pi f L \quad (3-13)$$

Es soll nun vorweg gegriffen werden, dass in dieser Arbeit Bauteile, die sich durch ein paralleles RC-Glied mit einem hochohmigen Widerstand von $> 10^{12} \Omega$ (siehe Abbildung 7.14) auszeichnen, betrachtet werden und somit Gleichung 3-11 gilt. Folglich können über die Betrachtung der Gleichungen 3-11 und 3-12 die erwarteten Verläufe von Z' und Z'' in Abhängigkeit der Frequenz vorhergesagt werden. Für ausreichend hohe Frequenzen ergibt sich dann nach den Beziehungen 3-14 und 3-15 bei doppellogarithmischer Auftragung eine Steigung von -2 für den Realteil und von -1 für den Imaginärteil.

$$Z' \propto X^2 \propto f^{-2} \quad (3-14)$$

$$Z'' \propto X \propto f^{-1} \quad (3-15)$$

Obige Erkenntnis ist für die spätere Auswertung sehr hilfreich, da sich ein CPE durch eine Steigung des Realteils im Bereich von $-2 < \partial \log Z' / \partial \log f < -1$ auszeichnet und somit das Vorliegen eines CPE direkt aus der doppellogarithmischen Auftragung des Realteils über der Frequenz abzulesen ist. Die obere Grenze von -1 ergibt sich, wenn der Widerstand R , ersetzt durch ein CPE, als idealer Kondensator ausgedrückt und somit Gleichung 3-11 zu $Z' = X$ vereinfacht wird. Eine graphische Darstellung dieser Zusammenhänge wird in der Auswertung in Kombination mit den Messungen realer Systeme geliefert (vergleiche Abbildungen 7.3 und 7.13).

Neben der Betrachtung von Z' und Z'' ist es üblich, den Betrag der Impedanz $|Z|$ und den Phasenwinkel θ als Datenpaar zu betrachten (vergleiche Abbildung 3.8). Die Berechnung erfolgt nach Gleichung 3-16 und 3-17.

$$|Z| = \sqrt{\Re^2 + \Im^2} \quad (3-16)$$

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{\Im}{\Re} \right) \quad (3-17)$$

Wie Z' und Z'' sind $|Z|$ und θ modellunabhängig, ermöglichen aber eine vereinfachte Sicht auf gewisse Bauteileigenschaften. So lässt sich über die Betrachtung des Phasenwinkels direkt erkennen, ob sich ein Bauteil induktiv, resistiv oder kapazitiv verhält. Der Phasenwinkel nimmt Werte von $\theta = 90^\circ$, $\theta = 0^\circ$ bzw. $\theta = -90^\circ$ für eine ideale Spule, einen idealen Widerstand oder einen idealen Kondensator an.

Der Verlustfaktor $\tan \delta$ bzw. der Qualitätsfaktor Q ergeben sich wie folgt:

$$\tan \delta = -\frac{\Re}{\Im} = Q^{-1} \quad (3-18)$$

Neben den eingeführten modellunabhängigen Größen können auch Größen direkt aus dem Real- und Imaginärteil der Impedanz berechnet werden, die sich auf ein explizites Ersatzschaltbild beziehen. Da aus einer Messung mit Real- und Imaginärteil nur zwei Größen verfügbar sind, ist dies analytisch jedoch nur für Ersatzschaltbilder mit zwei Unbekannten möglich. Die einzigen für diese Arbeit relevanten Ersatzschaltbilder bestehen aus einem Paar von Widerstand und Kondensator, die entweder parallel (Index p) oder seriell (Index s) angeordnet sein können. Die Komponenten können anhand der Gleichungen 3-19 (Parallelschaltung) und 3-20 (Serienschaltung) berechnet werden. Für Modelle mit mehr als zwei Komponenten ist es notwendig, die frequenzabhängige Messung über ein Fitprogramm anzupassen und auf diese Weise die jeweiligen Komponenten zu erhalten. Diese Vorgehensweise wird weiter unten näher beschrieben.

$$C_p = -\frac{1}{2\pi f \Im \left(1 + \left(\frac{\Re}{\Im}\right)^2\right)} \quad R_p = \Re \left(1 + \left(\frac{\Im}{\Re}\right)^2\right) \quad (3-19)$$

$$C_s = -\frac{1}{2\pi f \Im} \quad R_s = \Re \quad (3-20)$$

Ein paralleles Glied mit realer und imaginärer Komponente lässt sich einfacher beschreiben, wenn anstelle der Impedanz die Admittanz Y betrachtet wird. Die Admittanz spaltet ebenso in einen Realteil der Admittanz Y' (entspricht dem Leitwert G) und einen Imaginärteil der Admittanz Y'' (entspricht dem Blindwert B) auf. Admittanz und Impedanz sind über den Kehrwert verknüpft. B und G ergeben sich nach Gleichung 3-22 aus den Messwerten \Re und \Im .

$$Y = Z^{-1} = Y' + iY'' = G + iB \quad (3-21)$$

$$G = \frac{\Re}{\Re^2 + \Im^2} \quad \text{und} \quad B = \frac{\Im}{\Re^2 + \Im^2} \quad (3-22)$$

Abschließend sollen noch zur Vollständigkeit die Umrechnungsgleichungen für den Modulus M und die Permittivität ϵ gegeben werden. Modulus und Permittivität unterscheiden sich von Impedanz und Admittanz dadurch, dass die Werte auf das jeweilige Bauteil bezogen sind, in dem die Geometrie des Kondensators berücksichtigt wird. Hierfür ist die Berechnung der Kapazität C_0 eines äquivalenten Kondensators mit Vakuum anstelle eines Dielektrikums, der Elektrodenfläche A und dem Elektrodenabstand d nach Gleichung 3-23 notwendig.

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (3-23)$$

Der Modulus M lässt sich ebenfalls in Realteil M' und Imaginärteil M'' aufteilen und ergibt sich aus der Impedanz wie folgt.

$$M = i\omega C_0 Z = M' + iM'' \quad (3-24)$$

$$M' = \frac{2\pi f \Im \epsilon_0 A}{d} \quad \text{und} \quad M'' = \frac{2\pi f \Re \epsilon_0 A}{d} \quad (3-25)$$

Die Permittivität stellt den Kehrwert des Modulus dar und ist nach Gleichung 3-26 mit der Admittanz verbunden. Ist die Permittivität eines Bauteils rein durch die Materialeigenschaften des Dielektrikums bestimmt, so stellt der Realteil der Permittivität ϵ' die relative Permittivität ϵ_r des betrachteten Materials dar.

$$\epsilon = M^{-1} = \frac{Y}{i\omega C_0} = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (3-26)$$

$$\epsilon' = \left(\frac{\Im}{\Re^2 + \Im^2} \right) \left(\frac{d}{2\pi f \epsilon_0 A} \right) \quad \text{und} \quad \epsilon'' = \left(\frac{\Re}{\Re^2 + \Im^2} \right) \left(\frac{d}{2\pi f \epsilon_0 A} \right) \quad (3-27)$$

Messprinzip und Messaufbau

Bei einer Impedanzmessung werden die Amplitude $|Z|$ und der Phasenwinkel θ zwischen resultierendem Strom und angelegter Spannung bzw. \Re und \Im gemessen. Verdeutlicht wird dies durch Abbildung 3.8 und 3.10. Um die komplexe Impedanz zu messen, ist es notwendig, die Spannung U und den Stromfluss I durch die Probe zu messen [230]. Die Impedanz ergibt sich dann nach Gleichung 3-28. Es ist üblich, in diesem Zusammenhang die Probe als DUT⁶ zu bezeichnen.

$$Z = \frac{U}{I} \quad (3-28)$$

Es ist jedoch genauer, die Strommessung über einen Strom-Spannungs-Konverter, bestehend aus einer Spannungsquelle und einem Widerstand R_r , zu ersetzen. Hierbei wird von der Spannungsquelle ein Strom innerhalb des Widerstands erzeugt, der in der Amplitude dem Strom durch die Probe entspricht, aber das entgegengesetzte Vorzeichen besitzt. Somit fällt zwischen der Probe und R_r (auf der Low-Seite) kein Potential ab und eine virtuelle Erdung wird erzeugt. Es ist möglich, dass das Potential in Abhängigkeit des AC-Signals automatisch auf Null angepasst wird, weshalb diese Methode „auto-balancing bridge method“ genannt wird. Eine ausführlichere Beschreibung der Messmethode in Kombination mit Informationen über Genauigkeit und Fehlerquellen ist in [230] gegeben.

⁶ engl.: device under test

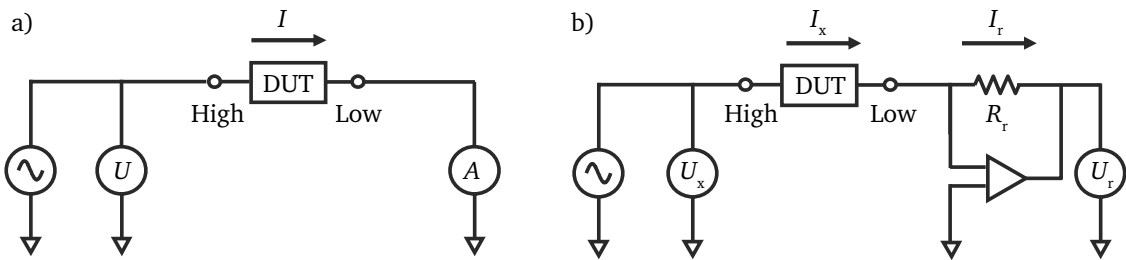


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung des Messprinzips der Impedanz. In a) ist gezeigt, dass eine Impedanzmessung grundsätzlich auf der Messung des Stromflusses durch eine Probe bei angelegtem AC- und DC-Signal beruht. Praktikabler ist es jedoch, wie in b), anstatt einer Strommessung die Low-Seite über eine zweite Spannungsquelle und einen Widerstand virtuell zu erden. [230]

Ein Vorteil dieser Methodik ist auch, dass die Größe des genutzten Widerstandes geändert und somit an die Leitfähigkeit der Probe angepasst werden kann. Daraus folgt ein höherer Widerstandsbereich, in dem Impedanzmessungen durchgeführt werden können. Die Bestimmung von Z erfolgt dann nach Gleichung 3-29.

$$Z = R_r \frac{U_x}{U_r} \quad (3-29)$$

Es ist technisch sehr aufwendig, die Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung mit ausreichender Genauigkeit zu messen, wenn der Phasenwinkel Werte idealer Komponenten, also $\theta = 90^\circ$, $\theta = 0^\circ$ bzw. $\theta = -90^\circ$, annimmt. In Bezug auf kapazitives Verhalten weist ein Bauteil mit einem Qualitätsfaktor von 100 beispielsweise einen Phasenwinkel von $-89,427^\circ$ auf. Bei $Q = 1000$ liegt der Phasenwinkel bei $\theta = -89,942^\circ$. Für das verwendete Messgerät Agilent 4294A wird eine Messgrenze von $Q = 1100$ ($\theta = -89,948^\circ$) bei 1 MHz und Messung eines 100 pF Kondensators angegeben [231].

Als bedeutendste Fehlerquelle beim Messen von Bauteilen mit $Q > 100$ stellte sich die Kabelführung und Abschirmung der Kabel heraus. Im Laufe dieser Arbeit wurde diese, wie in Abbildung 3.11 dargestellt, zu einer „four-terminal pair“-Konfiguration modifiziert [230]. Eine weitere schematische Darstellung mit Angabe der Flussrichtung von Teststrom und Rückstrom ist in Abbildung 3.12 gegeben. Es wird deutlich, dass die durch den Stromfluss erzeugten Magnetfelder aufgrund der „four-terminal pair“-Konfiguration besser ausgelöscht werden und somit die Phasenanpassung während der Messung weniger gestört wird. Jedoch ist auch diese Konfiguration einer Messung ohne zusätzliche Kabel direkt am Messgerät weit unterlegen. Dies soll eine Messung des Phasenwinkels eines kommerziell erhältlichen Kondensators mit einer sogenannten „fixture“ (Einspannvorrichtung) direkt am Gerät verdeutlichen. Hierfür ist die Messung eines 91 pF Kondensators mit und ohne Einfluss der Kabelführung in Abbildung 3.13 dargestellt. Diese Messanordnung mit einer Einspannvorrichtung kann die Möglichkeiten des Messgeräts aufzeigen, eignet sich aber in keiner Weise zur Messung der in dieser Arbeit hergestellten Proben, da auf Grund der kleinen Elektrodendimensionen keine Kontaktierung möglich wäre.

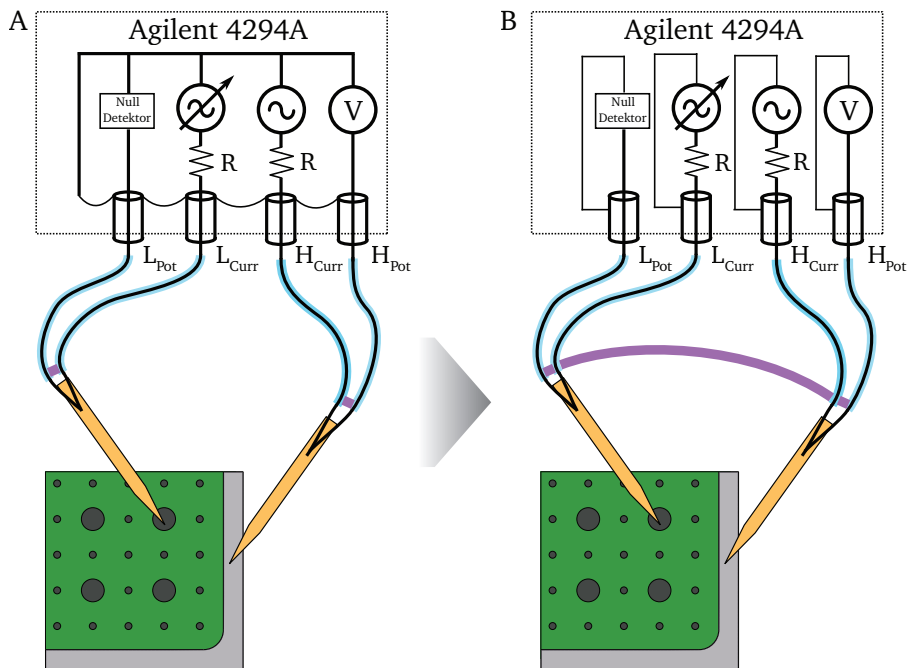


Abbildung 3.11: Schematischer Aufbau zur Impedanzmessung. Kabelführung A gibt die Kontaktierung zu Beginn der Arbeit und Kabelführung B die Kabelführung nach den Modifikationen im Laufe der Arbeit an. Letzteres entspricht der „four-terminal pair“-Konfiguration [230]. Durch Verschieben der elektrischen Verbindung der Außenleiter der vier Kanäle direkt vor die Kontaktnadeln konnte eine Verbesserung der Messgenauigkeit erzielt werden. Hierdurch steigt der bestmöglich messbare Wert von Q bei 1 MHz auf etwa 600.

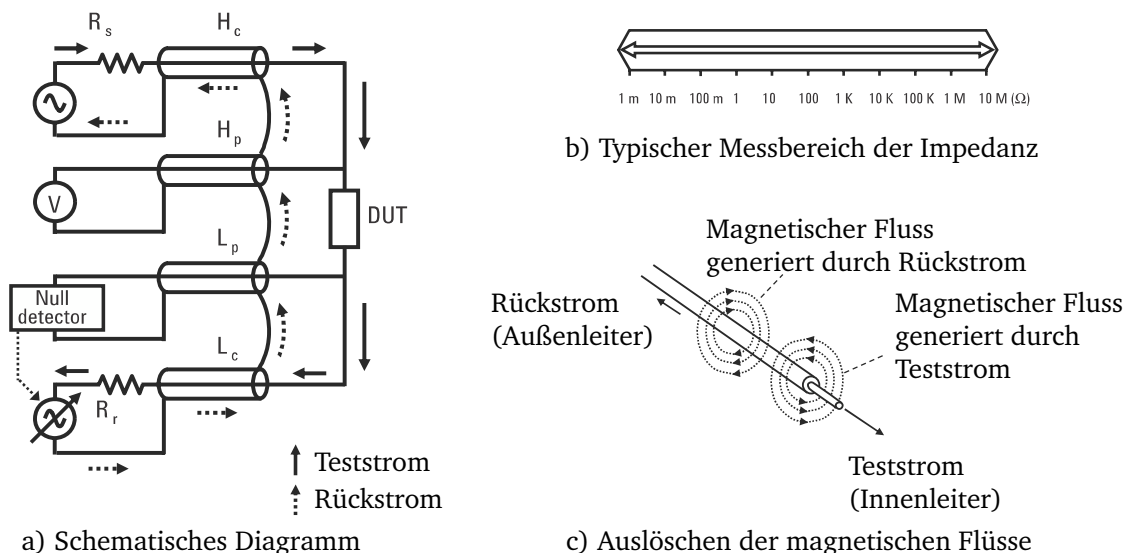


Abbildung 3.12: a) Schematisches Diagramm der Kabelführung vom Agilent 4294A zur Probe in „four-terminal pair“-Konfiguration [230]. b) Angabe des Messbereichs gegeben durch die Verkabelung [230]. c) Darstellung der entgegengesetzt verlaufenden Magnetfelder aufgrund der gegenläufigen Test- und Rückströme.

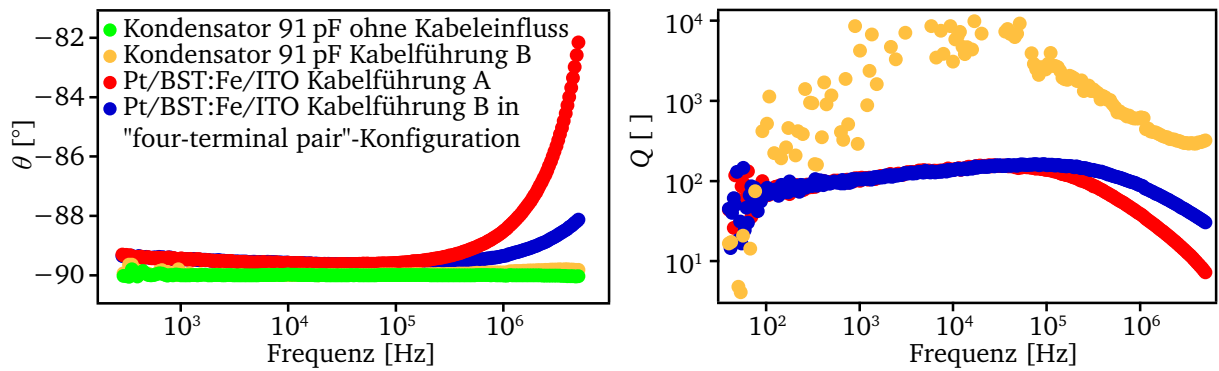


Abbildung 3.13: Auftragung des Phasenwinkels θ und des Qualitätsfaktors Q eines 91 pF Kondensators, gemessen über eine Einspannvorrichtung direkt am Messgerät sowie über Kontaktspitzen, die in dieser Arbeit zur Kontaktierung der Pt/BST/Elektrode-Systeme genutzt wurden. Bei Verwendung der Einspannvorrichtung schwankt θ um $(-90 \pm 0,01)^\circ$ und liegt somit unterhalb der Messgrenze des Geräts bei 1 MHz und 100 pF von $Q = 1100$ ($\theta = -89,948^\circ$) [231]. Bei der Messung mit den Kontaktspitzen steigt der Phasenwinkel bei 1 MHz hingegen leicht auf $-89,908^\circ$ an. Dies entspricht $Q = 622$. Somit reduziert die Verkabelung den Qualitätsfaktor Q so weit, dass dieser bei 1 MHz messbar wird, was jedoch als Artefakt anzusehen ist. Weiterhin sind die frequenzabhängigen Messungen mit Kabelführung A und B vergleichend am Beispiel eines Pt/BST:Fe/ITO-Systems aufgetragen. Die Kabelführung B ermöglicht eine bessere Messung von Q zu ansteigenden Frequenzen.

Weiterhin sind in Abbildung 3.13 die Messungen mit Kabelführung A und B verglichen. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit der „four-terminal pair“-Konfiguration der Einfluss der Verkabelung reduziert wird, sodass der Winkel bei hohen Frequenzen weniger stark von -90° abweicht.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass selbst mit dem modifizierten Aufbau die Messbarkeit des Verlusts bei hohen Frequenzen weiterhin nicht zufriedenstellend ist. Jedoch wurde durch die bessere Führung der Ströme eine Erweiterung des messbaren Bereichs auf höhere Frequenzen erreicht.

Für die Zukunft ist ein neuer Aufbau geplant, der aufgrund der Messmethodik über Signal-Ground kompakter ist. Hierdurch ist nur noch ein Messkopf notwendig, und die Ladungen müssen einen geringeren Weg zurücklegen, wodurch die Störanfälligkeit verringert wird. Dieser Aufbau konnte jedoch aus zeitlichen Gründen nicht mehr in dieser Arbeit verwendet werden.

Kramers-Kronig-Test

Wie in den Grundlagen beschrieben, lassen sich die Messgrößen der Impedanzspektroskopie – der Real- und Imaginärteil der Impedanz – über die Kramers-Kronig-Relationen miteinander korrelieren. Voraussetzung hierfür ist, dass diese über den gesamten Frequenzraum bekannt sind und die Bedingung der Kausalität, Linearität und Stabilität erfüllt sind. Kausalität ist gegeben, wenn die gemessene Reaktion (Impedanz) einer Probe rein in der Störung des Systems durch das AC-Signal begründet liegt. Linearität bedeutet, dass sich die Eigenschaften eines Systems auf die Veränderung eines Parameters proportional verändern und keine Reaktion höherer Ordnung auftritt. Stabilität zeichnet sich dadurch aus, dass sich das System im Gleichgewicht befindet und keine Prozesse wie Degradation, Oxidation, Diffusion, Polarisierung oder Magnetisierung auftreten. Weiterhin treten bei einem stabilen System keine messbedingten Temperatur- oder Druckveränderungen auf.

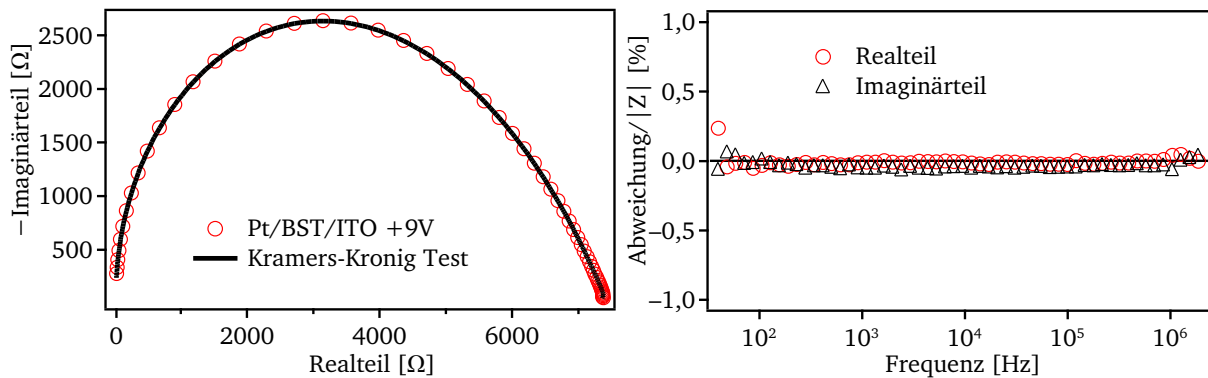


Abbildung 3.14: Darstellung einer Impedanzmessung eines Pt/BST(250 nm)/ITO-Systems bei +9V mit dem dazugehörigen Kramers-Kronig-Test. Es sind keine systematischen Abweichungen von den berechneten zu den gemessenen Werten von Real- und Imaginärteil zu erkennen.

Boukamp entwickelte einen Algorithmus, um Messdaten, die nicht den gesamten Frequenzraum umfassen, einem Kramers-Kronig-Test zu unterziehen. Für diesen Test ist ein Programm verfügbar [232]. Näheres hierzu ist in den Referenzen [233–235] zu finden. Für die aufgenommenen Messdaten wurde dieser Test durchgeführt und daraus abgeleitet, dass die betrachteten Pt/BST/Elektrode-Systeme den Bedingungen der Kausalität, Linearität und Stabilität genügen. Beispielhaft ist in Abbildung 3.14 eine solche Prüfung für ein Pt/BST/ITO-System dargestellt. Es ist jeweils der aus dem anderen Teil berechnete Real- bzw. Imaginärteil dem jeweils gemessenen Wert gegenübergestellt.

CNLS Fit von Impedanzdaten

Sollen Messdaten an ein Ersatzschaltbild mit mehr als zwei Komponenten angepasst werden, so ist die Größe der Komponenten nicht analytisch berechenbar, da mit dem Real- und Imaginärteil nur zwei Größen bekannt sind. Abhilfe kann ein komplexer nicht-linearer Fit der kleinsten Quadrate (CNLS⁷) schaffen, bei dem ein beliebiges Ersatzschaltbild vorgegeben werden kann. In dieser Arbeit wurde hierzu das frei verfügbare Programm LEVMW von Macdonald [236] genutzt. Dieses Programm kann maximal 300 Datenpunkte einer Frequenzmessung über eine Vielzahl von Komponenten fitten. Unter anderem kann das schon erwähnte CPE über Auswahl von NELEM = 2 nach Gleichung 3-30 beim Fitten eingefügt werden.

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{T(i\omega)^{\text{PHI}}} \quad (3-30)$$

Hierbei ist PHI eine Potenz der Frequenz ω und im Bereich von $1 > \text{PHI} > -1$ definiert. Die idealen Bedingungen eines Kondensators, Widerstands oder einer Induktivität treten bei $\text{PHI} = 1, 0$ bzw. -1 ein. Der Parameter T beschreibt eine Konstante, welche für $\text{PHI} = 1$ einer Kapazität in Farad entspricht [73]. Für alle anderen Werte von $\text{PHI} < 1$ hängt die Dimension von T vom Parameter

⁷ engl.: complex nonlinear least squares

Model fit function (FUN)=A	C_p :	p[25]
Residual weighting (IRE)=-11	R_p :	p[24]
Data weighting (IRCH)=0	CPE:	DE3=2 (NELEM=2)
	T :	p[17]
	PHI:	p[19]
	R_s :	p[22]
	L :	p[30]

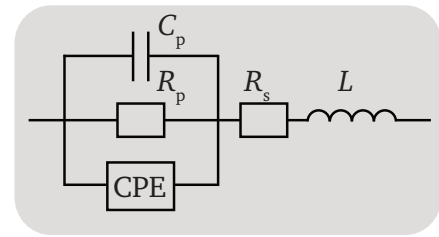


Abbildung 3.15: Angabe der genutzten Parameter für einen CNLS-Fit mit Hilfe von LEVMW. Weiterhin ist das zugehörige Ersatzschaltbild angegeben. Die Parameter T und PHI ergeben hierbei nach Gleichung 3-30 das Verhalten eines CPE. Soll das CPE von dem Fit ausgenommen werden und somit ein einfaches paralleles RC-Glied angenommen werden, so genügt es, $NELEM = 0$ zu setzen.

PHI ab und wird in dieser Arbeit nicht angegeben, ist jedoch eine Kombination aus SI-Einheiten. Die Gesamtheit der in dieser Arbeit nötigen Parameter zum Fitten der Impedanzdaten ist in Kombination mit dem verwendeten Ersatzschaltbild in Abbildung 3.15 dargestellt.

Die „Model fit function“ beschreibt das zu Grunde gelegte und übergeordnete Ersatzschaltbild, von dem dann über die Parameter $p[xx]$ Komponenten für den Fit einbezogen werden können. „Residual weighting“ = -11 weist das Programm an, die über CNLS gefitteten Daten als neue Ausgangsparameter zu verwenden, und „Data weighting“ = 0 bedeutet, dass jeder Datenpunkt mit der Größe des eigenen Wertes gewichtet wird. Dies ist sehr wichtig, da Real- und Imaginärteil im gemessenen Frequenzbereich von sechs Größenordnungen ebenfalls um etwa sechs Größenordnungen oder mehr variieren.

3.6 Ellipsometrie

Die Ellipsometrie ist eine optische Methode zur Bestimmung von Parametern wie der Schichtdicke und dem Brechungsindex von Dünnschichten [237]. Hierfür wird die Probe mit linear polarisierter elektromagnetischer Strahlung bestrahlt, wobei die Strahlung an den Grenzflächen der Probe durch gerichtete Reflexion elliptisch polarisiert wird. Über die Veränderung des Polarisationszustandes können dann Rückschlüsse über die optischen und strukturellen Eigenschaften des untersuchten Schichtsystems gewonnen werden. Als Messgrößen in Abhängigkeit vom Einfallswinkel und der Wellenlänge gelten hierbei das Amplitudenverhältnis Ψ und die Phasenverschiebung Δ . Durch Aufstellen eines Modells, das die optischen Eigenschaften der Probe beinhaltet, und Anpassen der Modellparameter (wie der Schichtdicke) kann das Modell mit der Messung in Übereinstimmung gebracht werden. Diese Vorgehensweise ist beispielsweise in [238] beschrieben.

4 Durchführung

4.1 Dünnschichtherstellung

Die in dieser Arbeit untersuchten dünnen Schichten wurden am Darmstädter Integrierten System für MATERIALforschung (DAISY-MAT) hergestellt, einem integrierten Ultrahochvakuum- (UHV)-System. Das DAISY-MAT ist in Abbildung 4.1 dargestellt und verbindet mehrere Dünnschicht-Depositionskammern über eine zentrale Verteiler-Kammer mit einer Photoelektronenspektroskopie-Analyseeinheit.

Der Vorteil eines integrierten UHV-Systems ist, dass Proben zwischen verschiedenen Kammern transferiert werden können, ohne diese dabei der Umgebungsatmosphäre auszusetzen. Somit können die im System hergestellten Schichten ohne Einfluss von Adsorbaten charakterisiert werden, was auch unter dem Begriff in-situ-Charakterisierung zusammengefasst werden kann. Die Anwesenheit von Adsorbaten auf einer Schicht führt bei der Aufnahme von XP-Spektren zu einer chemischen und elektronischen Modifizierung der Schichtoberfläche und kann die Analyse der eigentlichen Schichteigenschaften verhindern. Jedoch beinhaltet auch die restliche Atmosphäre im UHV noch geringe Mengen von H_2 , H_2O , CO und CO_2 , sodass die Charakterisierung zeitnah erfolgen muss. In dieser Arbeit werden ausschließlich in-situ hergestellte Proben mittels XPS untersucht.

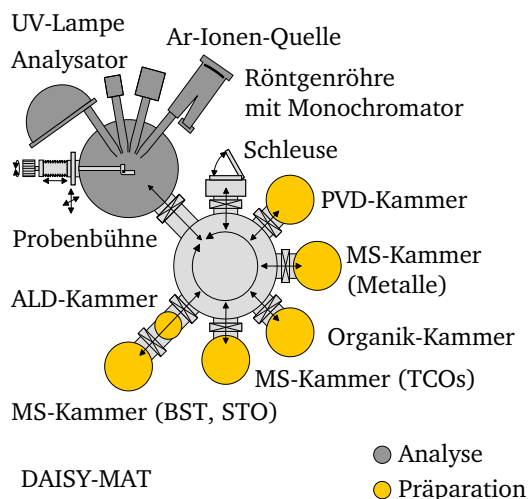


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Darmstädter Integrierten Systems für MATERIALforschung (DAISY-MAT). Die Präparationseinheit beinhaltet Depositionskammern für Magnetron Sputter (MS) Deposition, Atomic Layer Deposition (ALD) und Physical Vapor Deposition (PVD). Für die XPS-Analyse der Schichten wird ein Physical Electronics PHI 5700 Spektrometersystem genutzt.

Substratvorbereitung

Als Substrate für die BST-Dünnschichten dienen Platin(111)-Dünnschichten zweierlei Ursprungs. Einerseits wurde eine kommerzielle $Si/SiO_2/TiO_2/Pt$ -Lagenstruktur des Herstellers INOSTEK verwendet, und andererseits wurde ein Saphir(0001)/Pt-System genutzt, wobei die Platin-Schicht mittels MS im Rahmen dieser Arbeit am DAISY-MAT abgeschieden wurde.

Die Saphir-Einkristalle wurden von der Firma Crystec bezogen und waren beidseitig poliert. Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn die Saphir-Einkristalle vor der Platin-Abscheidung lediglich mit Hilfe von Stickstoff von Staub und anhaftenden Partikeln befreit wurden. Nach der Platin-Abscheidung erfolgte eine möglichst zeitnahe Weiterverwendung, um Verunreinigungen zu vermeiden. Die verwendeten Abscheidebedingungen für Platin finden sich in Tabelle 4.1.

Die kommerziellen Si/SiO₂/TiO₂/Pt-Systeme wurden als 4-Zoll-Wafer erhalten und zunächst in 1 cm × 2 cm große Proben gebrochen. Somit konnten bei einer maximalen Trägerfläche von 2 cm × 2 cm für das DAISY-MAT zwei Substrate gleichzeitig zur BST-Abscheidung genutzt werden, um anschließend getrennt zur Abscheidung der Platin- bzw. ITO-Elektroden weiterverwendet zu werden. Dies gewährleistete vergleichbare BST-Schichten.

Vor der Abscheidung von BST wurden die Substrate zunächst für 15 min im Ultraschallbad mit der Oberfläche nach unten gerichtet in Aceton gereinigt. Anschließend wurden die Substrate der Reihe nach mit Isopropanol und Ethanol abgespült und im Stickstoffstrahl getrocknet.

Schichtherstellung mittels Kathodenzerstäubung

Zur Schichtherstellung wurde in dieser Arbeit ausschließlich die Kathodenzerstäubung herangezogen. Hierbei wurden die drei MS-Kammern, die in Abbildung 4.1 angegeben sind, genutzt. Eine Übersicht der Prozessparameter für die jeweiligen Materialien ist in Tabelle 4.1 gegeben.

Tabelle 4.1: Parameter zur Schichtherstellung mittels Kathodenzerstäubung. Hierbei sind T_{sub} die Substrattemperatur, P die Leistung, p der Gesamtdruck, d_{TS} der Abstand von Target zu Substrat, x_{O_2} der Sauerstoffanteil im Prozessgas und R die Abscheiderate.

Material	BST ^{1,2}	Pt ²	ITO ^{1,2,3}	Ta ²	SnO ₂ :Sb ^{1,4}	Nb	RuO ₂ ^{2,5}
T_{sub} [°C]	650	25	400	25	25	25	25
P [W]	50 (RF)	25 (DC)	25 (RF)	25 (DC)	25 (RF)	20 (DC)	25 (RF)
p [Pa]	4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,33	1
d_{TS} [cm]	5–11	10	7,5	8,5	8,4	9	9,4
x_{O_2} [%]	1	0	0	0	0	0	0,75
R [nm/min]	4,8–0,6	≈ 5	≈ 10	≈ 5	≈ 8	≈ 3,2	≈ 6,3

¹ Target-Hersteller: MaTeck GmbH

² Target-Hersteller: Kurt J. Lesker

³ In₂O₃:Sn (ITO) ist mit 10 Gew.% Zinn dotiert.

⁴ SnO₂:Sb (ATO) ist mit 3 Gew.% Antimon dotiert.

⁵ RuO₂ wurde reaktiv über ein Ru-Target abgeschieden.

Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃ wurde während dieser Arbeit der Reihenfolge nach mit den Targets BST3, BST11 und BST12 abgeschieden. Die an die Bezeichnung BST angehängte Zahl bezieht sich auf eine arbeitsgruppeninterne und fortlaufende Nummerierung, während BST alle Barium-zu-Strontium-Verhältnisse umfasst. Die Targets BST3 und BST11 wurden von der MaTeck GmbH bezogen und waren über Indium an eine Kupferrückplatte gebondet. Dies führte jedoch zu dem Problem, dass

beim Auftreten von Rissen im BST-Target aufgrund der hohen Leistung im Plasma und thermischer Verspannung das niedrig schmelzende Indium durch die Risse fließen konnte. Dies führte dazu, dass die abgeschiedenen BST-Dünnschichten mit Indium verunreinigt waren. Das jeweilige Target wurde ausgemustert, sodass weitere Schichtabscheidungen mit diesem Target nicht mehr möglich waren. Die Indiumverunreinigung konnte eindeutig über XPS-Messungen nachgewiesen werden. Die kontaminierten Schichten wurden nicht weiter untersucht.

Aufgrund der Problematik mit Indium wurde das Indium-Bonding durch ein Elastomer-Bonding ersetzt und zudem der Hersteller gewechselt. Das Target BST12 wurde vom Hersteller Kurt J. Lesker erworben. Das Target BST12 wurde, wie auch die Targets BST3 und BST11, als nominell undotiert mit einer Reinheit von 99,9 % spezifiziert. Während die beiden Targets BST3 und BST11 von Mateck ähnliche elektrische Eigenschaften aufwiesen, zeigten sich deutliche Unterschiede mit dem Target BST12. Um eine eindeutige Unterscheidungsmöglichkeit zu liefern, mit welchem Target eine Schicht produziert wurde, werden für diese Arbeit die Bezeichnungen BST_{HI} (BST3 und BST11) sowie BST_{LO} (BST12) eingeführt. Die Bezeichnung richtet sich nach der relativen Lage des Fermi-niveaus einer auf Platin abgeschiedenen BST-Schicht. Näheres zu dieser Bezeichnung wird in Kapitel 5.1 erläutert. Weiterhin wurde in dieser Arbeit ein mit 0,2 Gew.% Eisen dotiertes $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ -Target genutzt, welches im Folgenden als BST:Fe bezeichnet wird. Dieses Target wurde ebenfalls von Kurt J. Lesker bezogen und verfügte über ein Elastomerbonding.

Neben dem Dielektrikum BST sind in Tabelle 4.1 die Elektrodenmaterialien aufgeführt, die in dieser Arbeit zur Kontaktierung des BST genutzt wurden. Bis auf Platin wurden die aufgeführten Elektrodenmaterialien ausschließlich als Material für die obere Elektrode genutzt.

4.2 Charakterisierung

Experimentelle Umsetzung der XP-Spektroskopie

In dieser Arbeit wurden die XPS-Messungen an einem Physical Electronics PHI 5700 Spektrometersystem am DAISY-MAT durchgeführt. Als Anregungsstrahlung wurde monochromatisierte K_{α} -Strahlung einer Aluminiumanode mit einer Energie von $h \cdot \nu = 1486,6$ eV verwendet. Der Monochromator reduziert die Linienbreite der Röntgenstrahlung auf < 400 meV und limitiert die Energieauflösung der erhaltenen Spektren damit auf diesen Wert. Weitere Faktoren, die die Emissionslinienbreite beeinflussen, sind die natürliche Linienbreite der Emissionslinie sowie die Energieauflösung des Analysators, die im Wesentlichen von der Passenergie bestimmt wird. Die Übersichtsspektren wurden mit einer Passenergie von $E_{Pass} = 187,85$ eV, einer Integrationszeit pro Messpunkt von 100 ms und einer Schrittweite von 0,8 eV aufgenommen. Für die Aufnahme von Detailspektren einzelner Emissionslinien sowie der Valenzbandstruktur wurde für alle Messungen eine Passenergie von $E_{Pass} = 5,85$ eV, eine Integrationszeit pro Messpunkt von 50 ms und eine Schrittweite von 0,05 eV gewählt. Die Genauigkeit zur Bestimmung der Bindungsenergie wird zu 0,1 eV angegeben [239]. In Tabelle 4.2 sind die Empfindlichkeitsfaktoren S der jeweiligen Emissionslinie eines Elements, die zur Bestimmung der Zusammensetzung von $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ verwendet wurden, angegeben.

Tabelle 4.2: Verwendete Empfindlichkeitsfaktoren S der jeweiligen Emissionslinie eines Elements zur Bestimmung der Zusammensetzung von $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ nach [223].

Emissionslinie	Ba3d _{5/2}	Sr3d	Ti2p	O1s
S	6,361	1,578	1,798	0,711

Vorbereitung zur elektrischen und dielektrischen Charakterisierung

Nach Abscheidung der BST-Dünnschichten wurde die Messung der BST-Schichtdicke mit einem spektroskopischen Ellipsometer SE850 der Firma Sentech am Fachgebiet Elektronische Materialeigenschaften der TU Darmstadt durchgeführt.

Für die elektrische und dielektrische ex-situ-Charakterisierung wurden die Pt/BST-Schichten zunächst über eine Schattenmaske mit einer oberen Elektrode versehen. Die Schattenmaske besaß kreisförmige Aussparungen mit einem Durchmesser von $600\ \mu\text{m}$ und $200\ \mu\text{m}$, wie in Abbildung 4.2 dargestellt. Wenn nicht anders beschrieben, wurden die Kontakte mit einem Durchmesser von $200\ \mu\text{m}$ genutzt. Auf diese Weise wurden Kondensatoren mit einer Kontaktfläche von $A = 3,1 \cdot 10^4\ \mu\text{m}^2$ erhalten. Diese Fläche ist weitaus größer als der Grenzbereich von $\approx 10\ \mu\text{m}^2$, unterhalb dessen nach Gevorgian [31] die Kapazität der Randzone in die Berechnung der Kapazität eines Kondensators einbezogen werden muss. Somit kann die über Impedanzmessungen bestimmte Kapazität des Bauteils direkt für die Berechnung der relativen Permittivität herangezogen werden, wenn die Schichtdicke d des Isolators (hier BST) bekannt ist.

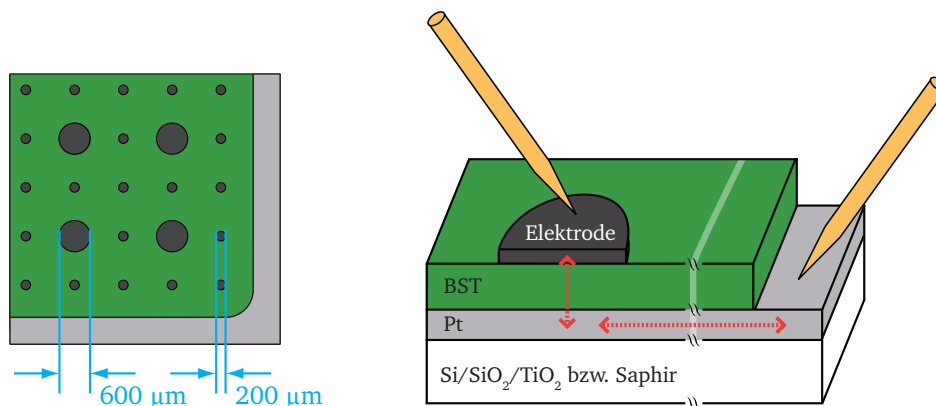


Abbildung 4.2: Darstellung der Probengeometrie. Als untere Elektrode wurde Platin verwendet. Als obere Elektrode standen die Materialien Pt, ITO, Ta, $\text{SnO}_2\text{:Sb}$, Nb und RuO_2 zur Verfügung. Die Pfeile sollen den Weg der Ladungsträger von einer zur anderen Kontaktnadel darstellen.

Die elektrischen und dielektrischen Messungen fanden an einer Probe Station statt. Zur Kontaktierung standen zwei Testköpfe, die jeweils mit Wolfram- oder vergoldeten Wolframspitzen bestückt werden konnten, zur Verfügung. Für die temperaturabhängigen Messungen wurde ein selbst gebauter Aluminiumoxidblock, der mit Keramikkleber und einer zweiten dünnen Aluminiumoxidplatte mit einem bifilar gewickelten NiCr80/20-Widerstandsdraht versehen wurde, genutzt. Der Aufbau für die temperaturabhängigen Messungen ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

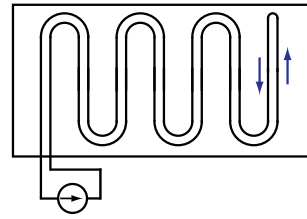
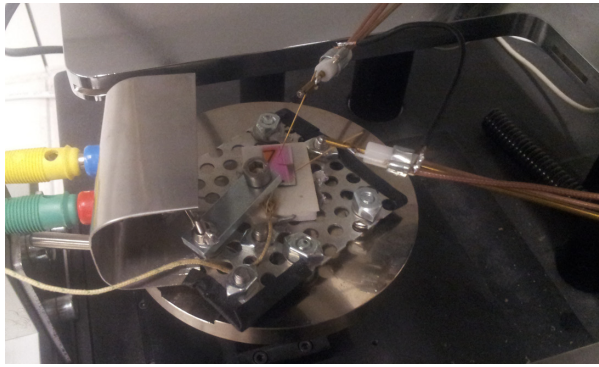


Abbildung 4.3: Messaufbau an der Probe Station. Von rechts und oben reichen die beiden Messspitzen auf die Probe, die auf einer kleinen Heizplatte platziert ist. Der Aluminiumoxidblock wird resistiv über einen bifilar gewickelten Heizdraht erhitzt, was rechts schematisch dargestellt ist. Die Temperatur wird über ein Thermoelement gemessen, welches auf einer zweiten Probe mit gleicher Schichtreihenfolge positioniert ist.

Strom-/Spannungsmessungen

Für die Messung der Strom-/Spannungskennlinien wurde ein Picoampèremeter 6487 der Firma Keithley bestehend aus einer Spannungsquelle und einem Strommessgerät verwendet. Somit ist für die Durchführung der Messung nur ein Gerät notwendig. Die Genauigkeit des Strom-Messgeräts wird zu 10^{-13} A angegeben und die typische Anregelzeit liegt bei maximal 80 ms [240].

Der schematische Messaufbau sowie ein vollständiger Spannungsverlauf sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Das Spannungsprofil entspricht einer Stufenfunktion. Bei einer Messung werden die maximal angelegte Spannung nach Start bei 0 V, die Schrittweite der Spannungsstufen sowie delay time und NPLC¹ angegeben. Bei der delay time handelt es sich um die Zeit, die zwischen Spannungsanlegen und Start der Strommessung vergeht, während NPLC die Integrationszeit des Messsignals

¹ engl.: number of power line cycles

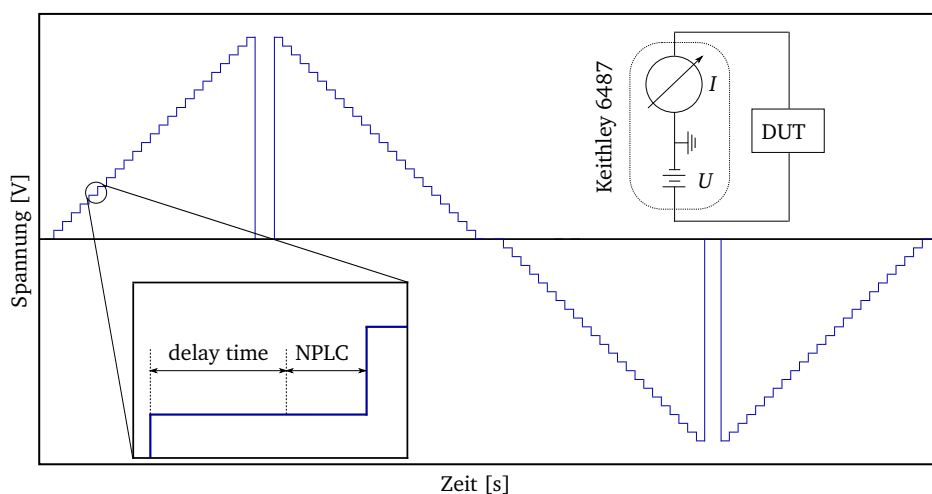


Abbildung 4.4: Vollständiger Spannungsverlauf einer Strom-/Spannungsmessung im Stufen-Modus. Weiterhin ist das Netzwerk zur Aufnahme von Strom-/Spannungsmessungen mit dem Keithley 6487 schematisch dargestellt.

beschreibt. Ein PLC wird hierbei über einen internen Schwingkreis von 50 Hz bestimmt und entspricht somit 20 ms. Der Wert für NPLC kann von 0,01 bis 50 variiert werden. Wenn nicht anders angegeben, wurden die Messungen in dieser Arbeit mit einer delay time von 1 s und NPLC = 5, also einer Integrationszeit von 100 ms, durchgeführt.

Bei allen in dieser Arbeit gezeigten Messungen wurde das Potential über die untere Elektrode angelegt, sodass für Elektronentransport bei positiver Spannung eine Injektion über die obere Elektrode erwartet werden kann. Dies wird in Bezug auf die Besonderheiten von BST-Dünnschichten in Kapitel 6.1.1 näher diskutiert. Bei Relaxationsmessungen wurde die Aufnahme je einer Strommessung im Abstand von 1 s bei einer Haltezeit der Spannung von 100 s je Spannungsschritt durchgeführt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die für die Messung notwendigen LabView-Routinen sowie die für die Auswertung zielführenden Makros in der verwendeten Software IGOR PRO geschrieben.

Impedanzmessungen

Die Impedanzmessungen wurden mit Hilfe eines Agilent 4294A aufgenommen. Bei jeder Messung werden als Messwerte der Realteil \Re und der Imaginärteil \Im der Impedanz in Abhängigkeit eines weiteren Parameters erhalten. Dieser dritte Parameter kann die Frequenz (frequenzabhängige Cf-Messung) oder die DC-Spannung (spannungsabhängige CV-Messung) sein.

Für die Impedanzmessungen an BST-Kondensatoren wurde ein AC-Signal mit einer Amplitude von 0,1 V genutzt. Die frequenzabhängigen Messungen wurden mit einer logarithmischen Schrittweite im Bereich von 40 Hz bis 5 MHz in etwa 300 Schritten aufgenommen. Für die CV-Messungen wurde in der Regel eine Schrittweite der Spannung von 0,1 V genutzt. Vor der Messung wurde der elektrische Kontakt der Messspitzen mit den Elektroden soweit optimiert, dass der Realteil bei hohen Frequenzen einen für das jeweilige Elektrodenmaterial charakteristischen, minimalen seriellen Widerstand aufwies.

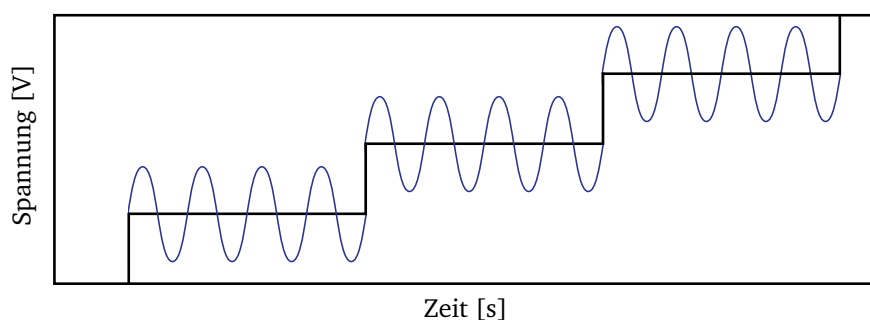


Abbildung 4.5: Darstellung des DC- und AC-Signals bei einer Impedanzmessung im CV-Modus.

Alle zur Auswertung nötigen physikalischen Größen, wie der Phasenwinkel θ , wurden mit den in Kapitel 3.5 beschriebenen Gleichungen und einem für diese Zwecke geschriebenen IGOR PRO-Makro berechnet. Der Fit frequenzabhängiger Impedanzdaten wurde mit Hilfe der Software LEVMW durchgeführt. Die hierfür angenommenen Ersatzschaltbilder sind in der Auswertung zu finden.



Teil II

Ergebnisse, Auswertung und Diskussion

In Teil **II Ergebnisse, Auswertung und Diskussion** werden die erhaltenen Messergebnisse an Pt/BST/Elektrode-Systemen methodenspezifisch vorgestellt und diskutiert.

In Kapitel **5 Chemische und elektronische Dünnschicht- und Grenzflächeneigenschaften von BST** werden die mit Röntgen-Photoelektronenspektroskopie bestimmten elektronischen Eigenschaften von BST-Dünnschichten, sowie deren Zusammensetzung diskutiert.

In Kapitel **6 Elektrische Charakterisierung mittels Strom-/Spannungsmessungen** werden die verschiedenen Pt/BST/Elektrode-Systeme in Bezug auf ihr Relaxationsverhalten und die Injektionseigenschaften diskutiert. Es werden titanreiche bzw. stöchiometrische Zusammensetzungen und verschiedene BST-Targets berücksichtigt. Weiterhin wird die typische jU -Charakteristik eines Pt/BST/ITO-Systems vorgestellt und der Exponent der Spannung m_U eingeführt. Abschließend wird über temperaturabhängige Messungen die Aktivierungsenergie des Ladungstransports bestimmt.

In Kapitel **7 Dielektrische Eigenschaften von Pt/BST/Elektrode-Systemen** werden die unterschiedlichen Pt/BST/Elektrode-Systeme zunächst im Frequenzraum von 40 Hz bis 5 MHz charakterisiert. Hierfür wird ein repräsentatives Ersatzschaltbild aufgestellt, dessen Komponenten im Detail diskutiert werden. Zusätzlich werden spannungsabhängige Impedanzmessungen vorgestellt. In diesem Zusammenhang wird auch die Art und Weise vorgestellt, mit der die feldabhängige Permittivität in die numerischen Simulationen implementiert werden kann.

In Kapitel **8 Simulation von raumladungsbegrenzten Strömen in BST-Dünnschichten** werden zunächst die Referenzmessungen an Pt/BST_{HL}/ITO-Systemen mit variierender BST-Schichtdicke vorgestellt. Anschließend wird der Simulationscode schrittweise verfeinert bis eine Übereinstimmung von Messung und Simulation erreicht werden kann.

In Kapitel **9 Abschließende Wertung und Ausblick** werden die Erkenntnisse der einzelnen Auswertungskapitel abschließend zusammengefasst und bewertet.

5 Chemische und elektronische Dünnschicht- und Grenzflächeneigenschaften von BST

In diesem Kapitel werden die allgemeinen Eigenschaften der BST-Dünnschichten in Bezug auf die verwendeten Target- und Substratmaterialien vorgestellt. Die Zusammensetzung $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ steht hierbei im Mittelpunkt. Die vorgestellten Eigenschaften sollen die Basis für die weiterführenden und die Auswertung bestimmenden Impedanz- und Strom-/Spannungsmessungen liefern. Hierfür sollen zunächst anhand von XPS-Messungen die elektronischen Eigenschaften der abgedehnten BST-Dünnschichten erarbeitet werden. Der Fokus liegt hierbei auf der Identifikation von Unterschieden, Auffälligkeiten und Besonderheiten, die eine BST-Dünnschicht in dieser Arbeit auszeichnen kann. Diese Ergebnisse und Beobachtungen werden durch SIMS-Messungen unterstützt.

Abschließend soll in diesem Kapitel die Grenzflächenausbildung von BST mit der injizierenden Elektrode ITO diskutiert werden. Hierbei werden für die BST/ITO-Grenzfläche verschiedene BST-Schichten mit unterschiedlichen Eigenschaften behandelt, die im XPS-Abschnitt erarbeitet wurden.

5.1 Chemische Zusammensetzung von BST-Dünnschichten

Die Charakterisierung der mittels Kathodenzerstäubung hergestellten BST-Dünnschichten anhand von XPS-Messungen bezieht sich vor allem auf die Bestimmung der Lage des Fermi-niveaus relativ zum Valenzbandmaximum und die Stöchiometrie der Schichten. Dies sind die für die späteren dielektrischen und elektrischen Untersuchungen relevanten Eigenschaften. Eine detailliertere Diskussion von XPS-Messungen an BST-Dünnschichten findet sich in [15, 16, 241]. XP-Spektren von BST-Dünnschichten sind im Anhang A gezeigt. Die gesamten XPS-Daten wurden in einer arbeitsgruppeninternen Datenbank abgelegt. Anhand des Abstands der jeweiligen Rumpfniveaus zum Valenzbandmaximum, welcher für BST eine charakteristische Größe ausbildet, kann die BST-Schicht auf Unregelmäßigkeiten in der elektronischen Struktur überprüft werden. Die in dieser Arbeit hergestellten BST-Dünnschichten bewegten sich im Rahmen der von der Messmethode vorgegebenen Genauigkeit und in den für BST üblichen Bindungsenergiebereichen, gegeben durch statistische Auswertung einer Vielzahl in dieser Arbeitsgruppe angefertigter BST-Dünnschichten, sodass hier keine Besonderheiten auffällig wurden.

Eine wichtige Größe zur Diskussion von elektrischen Eigenschaften stellt der Abstand von Valenzband E_{VB} zu Fermi-niveau E_{F} dar. Hieraus kann auf die Anzahl von Ladungsträgern, die zum Ladungstransport beitragen, geschlossen werden. In Abbildung 5.1 ist der gemessene Abstand von E_{VB} zu E_{F} für BST-Dünnschichten abgedehnt mit verschiedenen Targets dargestellt, die jeweils eine nominelle Zusammensetzung von $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ aufweisen. Es werden ausschließlich Messdaten von BST-Schichten diskutiert, die auf Platin abgedehnt wurden.

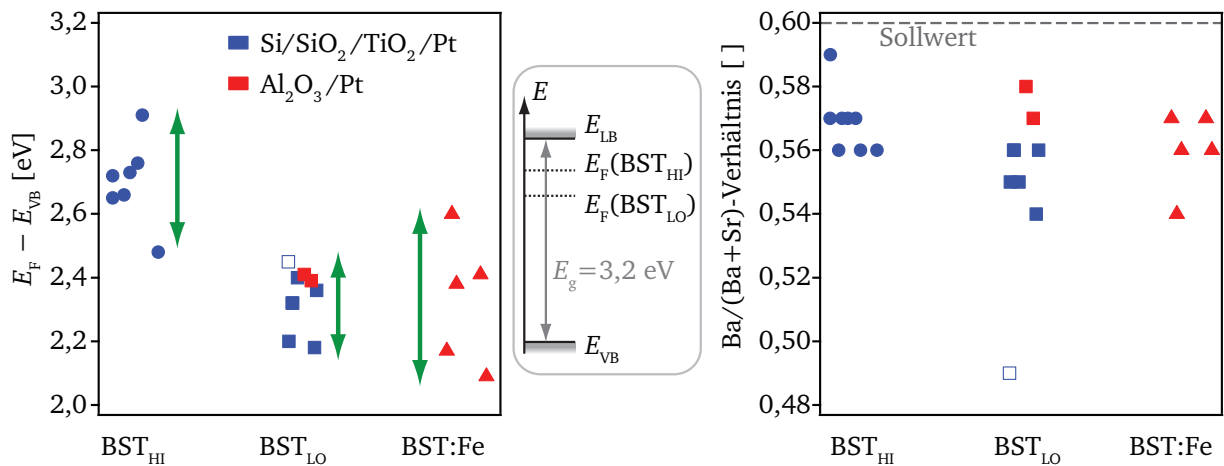


Abbildung 5.1: Darstellung der mittels XPS bestimmten Position des Fermineiveaus und der Ba/Sr-Stöchiometrie der BST-Dünnschichten für die drei Kategorien, in die sich die verwendeten Targets dieser Arbeit einteilen lassen. Für BST_{HI} wird ein Abstand zwischen Valenzband E_{VB} und Fermineiveau E_F von 2,5–2,9 eV und für BST_{LO} von 2,2–2,5 eV beobachtet. Für BST:Fe beträgt $E_F - E_{VB} = 2,1$ –2,6 eV. Offene Symbole stehen für ein stöchiometrisches Ti/(Ba+Sr)-Verhältnis und geschlossene Symbole deuten eine titanreiche BST-Schicht an.

Die von Mateck hergestellten Targets BST3 und BST11 werden bei der Auftragung aufgrund von vergleichbaren Eigenschaften der BST-Dünnschichten zu der Bezeichnung BST_{HI} zusammengefasst. Die Bezeichnung hat ihren Ursprung in dem relativen hohen Fermineiveau von 2,5–2,9 eV oberhalb des Valenzbandmaximums dieser BST-Dünnschichten. Im Gegensatz hierzu zeigen BST-Dünnschichten, die mit einem BST-Target der Firma Kurt J. Lesker abgeschlossen wurden, einen geringeren Abstand von Fermineiveau zu Valenzband im Bereich von 2,2–2,5 eV. Dieses Target sowie die damit hergestellten Schichten werden als BST_{LO} bezeichnet. Die Schichten, die mit BST:Fe, einem BST-Target mit 0,2 Gew.% Eisen, abgeschlossen wurden, weisen einen Abstand von Fermineiveau zu Valenzband im Bereich von 2,1–2,6 eV auf. Somit zeigen diese Schichten trotz Akzeptor-Dotierung kein niedrigeres Fermineiveau auf als BST_{LO}-Schichten. Die Intentionen, die zur Verwendung des BST:Fe-Targets führten, werden nach der Diskussion der SIMS-Messungen vorgestellt.

Die nominell undotierten Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃-Dünnschichten weisen somit alle eine gewisse n-Dotierung auf, welches den eher elektronenleitenden Charakter von BST-Schichten widerspiegelt. Hierbei weisen Schichten, die mit dem BST_{HI}-Target abgeschlossen wurden, eine ausgeprägtere n-Dotierung auf. Bei Betrachtung des Ba/Sr-Verhältnisses mit XPS wird deutlich, dass generell eine etwas zu geringe Konzentration von Barium im Vergleich zu Strontium gemessen wird. Weiterhin zeigt sich, dass Schichten mit einem annähernd stöchiometrischen Ti/(Ba+Sr)-Verhältnis weitaus weniger Barium im Vergleich zu Strontium enthalten als das zugrunde liegende Targetmaterial, was auch schon von Schafranek [15] beobachtet wurde. Hierauf wird bei der Behandlung des Ti/(Ba+Sr)-Verhältnisses weiter unten eingegangen.

Angesichts der unterschiedlichen Positionen des Fermineiveaus von BST_{HI}- bzw. BST_{LO}-Dünnschichten kann davon ausgegangen werden, dass die elektrischen und dielektrischen Eigenschaften von BST-Schichten abgeschlossen mit BST_{HI} bzw. BST_{LO} signifikante Unterschiede zeigen. Es kann erwartet werden, dass bei gleicher Probengeometrie und gleicher angelegter Spannung durch eine BST_{HI}-

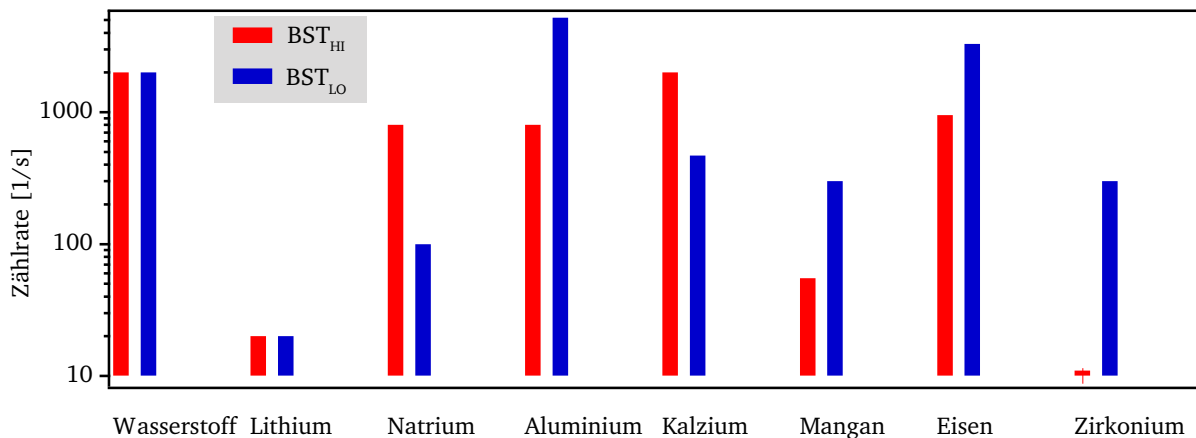


Abbildung 5.2: Vergleich der Zählraten der mit SIMS nachgewiesenen Fremdatome in BST-Dünnschichten, abgeschieden mit den Targets BST_{HI} und BST_{LO}.

Schicht aufgrund des höheren Fermi-niveaus ein höherer Strom fließt. Um die Ursache für die Variation des Fermi-niveaus in Abhängigkeit des Targets genauer zu untersuchen, wurden an BST-Dünnschichten Messungen mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) durchgeführt. Hierfür wurden O_2^+ -Primärionen mit einer kinetischen Energie von 12,55 keV genutzt. Die Massenauflösung betrug $\Delta m = m/300$. Die Verweilzeit für jeden Messschritt wurde auf 0,1 s gesetzt, sodass die untere Grenze für die Zählrate bei 10 Zählereignissen pro Sekunde liegt.

Die Untersuchung von BST-Dünnschichten von BST_{HI}- und BST_{LO}-Targets mit SIMS erbrachte für die zu erwartenden Elemente Barium, Strontium, Titan und Sauerstoff keine Unregelmäßigkeiten. Jedoch wurde eine Vielzahl von Fremdelementen identifiziert (Abbildung 5.2). Hierbei ist lediglich die jeweilige Zählrate angegeben, da die Messdaten aufgrund fehlender Standards der Elemente in einer BST-Matrix nicht in eine Konzentration umgerechnet werden konnten. Somit sind ausschließlich relative Aussagen bei der Betrachtung der Schichten unterschiedlicher Targets möglich. Einflüsse bedingt durch den Messaufbau des Spektrometers können bei der Diskussion der relativen Größen vernachlässigt werden, da diese Proben zeitlich im direkten Anschluss gemessen wurden und somit die gleichen Messbedingungen für die Messungen zu Grunde lagen.

Abbildung 5.2 zeigt die relativen Konzentrationsunterschiede der Fremdelemente, die durch Verwendung des BST_{HI}- bzw. BST_{LO}-Targets innerhalb einer BST-Dünnschicht resultieren. Bei Nutzung eines BST_{LO}-Targets resultieren somit BST-Dünnschichten, die eine höhere Konzentration an Eisen, Aluminium, Mangan und Zirkonium aufweisen. Besonders Verunreinigungen an Eisen [137–141], Mangan [137, 149] und Aluminium [148] führen hierbei zu Akzeptorzuständen und sind damit wahrscheinlich die Ursache für das in der Bandlücke niedriger positionierte Fermi-niveau im Vergleich zu Schichten, die mit einem BST_{HI}-Target abgeschieden wurden. Zudem weisen mit dem BST_{LO}-Target abgeschiedene Schichten eine geringere Konzentration von Natrium auf. Ob sich Natrium in BST als Donator oder Akzeptor klassifizieren lässt, ist jedoch nicht sichergestellt. Da aus den SIMS-Zählraten keine absoluten Konzentrationen berechnet werden können, ist es nicht möglich, eine Aussage zu treffen, welche BST-Schichten eine insgesamt höhere Fremdatomdichte aufweisen. Es ist wichtig zu unterstreichen, dass die hier betrachtete Fremdatomkonzentration eine unbeabsich-

tigte Dotierung der BST-Schicht vermutlich durch Übertrag aus dem Targetmaterial darstellt. Die Fremdatome werden offenbar beim Herstellungsprozess unbeabsichtigt eingebracht. Demnach ist jedes Target, wenn es nicht aus der gleichen Charge stammt, einzigartig und die Eigenschaften können über die Spezifikationen hinaus nicht kontrolliert werden. Dies ist ein nicht zufriedenstellender Zustand in Bezug auf die Kontrollierbarkeit der Schichteigenschaften, was bei Betrachtung der Ergebnisse dieser Arbeit zu beachten ist. Weiterhin ist zu beachten, dass die BST_{HI} -Targets mit Indium gebondet waren. Dies hatte zur Folge, dass Indium bei Auftreten von Rissen im BST-Target an die Targetoberfläche fließen konnte und in die BST-Schichten eingebaut wurde. Ab diesem Zeitpunkt war das jeweilige BST-Target nicht mehr verwendbar, sodass bestimmte Experimente nicht wiederholt werden konnten.

In dieser Arbeit wurden die Anstrengungen, eine genauere Angabe von Konzentrationen der Fremdatome zu erlangen, nicht weiter vertieft, da der Fokus dieser Arbeit auf dem Verständnis von elektrischen und dielektrischen Eigenschaften von BST-Dünnschichten lag. Es soll jedoch deutlich gemacht werden, dass während dieser Arbeit die Konsequenz der unbeabsichtigten Dotierung bzw. Verunreinigung von BST erkannt wurde. Für ein abschließendes Verständnis von BST-Dünnschichten wird die Kenntnis über die genaue Konzentration jedes einzelnen Dotierelements, das zu den elektrischen Eigenschaften beiträgt, für unverzichtbar gehalten. Um dieses Verständnis zu erlangen, wäre jedoch eine Vielzahl von verschiedenen dotierten Targets zur Erstellung von BST-Standards mit bekannter Konzentration der Dotierelemente notwendig. Da dies mit erheblichem zeitlichen und logistischen Aufwand verbunden ist, hätte diese Arbeit von Beginn an darauf ausgerichtet sein müssen. Um diese Problematik dennoch in diese Arbeit einfließen zu lassen, wurden die elektrischen und dielektrischen Eigenschaften von Dünnschichten eines BST-Targets mit bekannter Eisenkonzentration von 0,2 Gew.% (BST:Fe) untersucht. Das resultierende Ferminiveau dieser Schichten ist in Abbildung 5.1 neben den Schichten der BST_{HI} - und BST_{LO} -Targets dargestellt. Tatsächlich resultierten durch Verwendung des BST:Fe-Targets Schichten mit einem geringeren Abstand von Ferminiveau zu Valenzband von 2,1 eV, jedoch wurden auch Schichten mit Werten von 2,6 eV gemessen. In Anbetracht dieser starken Schwankung wäre es hilfreich jede BST-Schicht einzeln mit SIMS zu charakterisieren, um hierfür ein Verständnis aufzubauen. Da die Schichten jedoch für elektrische Messungen vorgesehen waren, konnte dies in dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

In Abbildung 5.3 ist das Konzentrationsverhältnis von B-Platz (Titan) zu A-Platz (Barium und Strontium) der ABO_3 -Struktur von $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ dargestellt. Die Auftragung links enthält die Proben aus dieser Arbeit, die auch in Abbildung 5.1 behandelt wurden; die Auftragung rechts enthält alle innerhalb der Arbeitsgruppe charakterisierten $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ -Dünnschichten. Die Abhängigkeit des B/A-Verhältnisses von den Abscheidebedingungen wurde schon von Schafranek untersucht [15]. Hierbei konnten BST-Schichten mit einem B/A-Verhältnis von etwa 1,4 einer titanreichen Zusammensetzung zugeordnet werden. Diese mittels XPS bestimmte Stöchiometrie von 1,4 kann einem B/A-Verhältnis von etwa 1,26, bestimmt mit RBS, zugewiesen werden. RBS ist im Gegensatz zur oberflächenempfindlichen XPS eine für das Volumen sensitive Methode und liefert eine genauere Konzentrationsangabe. Eine zweite Gruppe von BST-Schichten bildet sich bei einem mittels XPS bestimmten B/A-Verhältnis von 0,8. Für diese Proben wird mit RBS ein B/A-Verhältnis von etwa 1,06 ermittelt, weshalb diese BST-Schichten als annähernd stöchiometrisch bezeichnet werden [15].

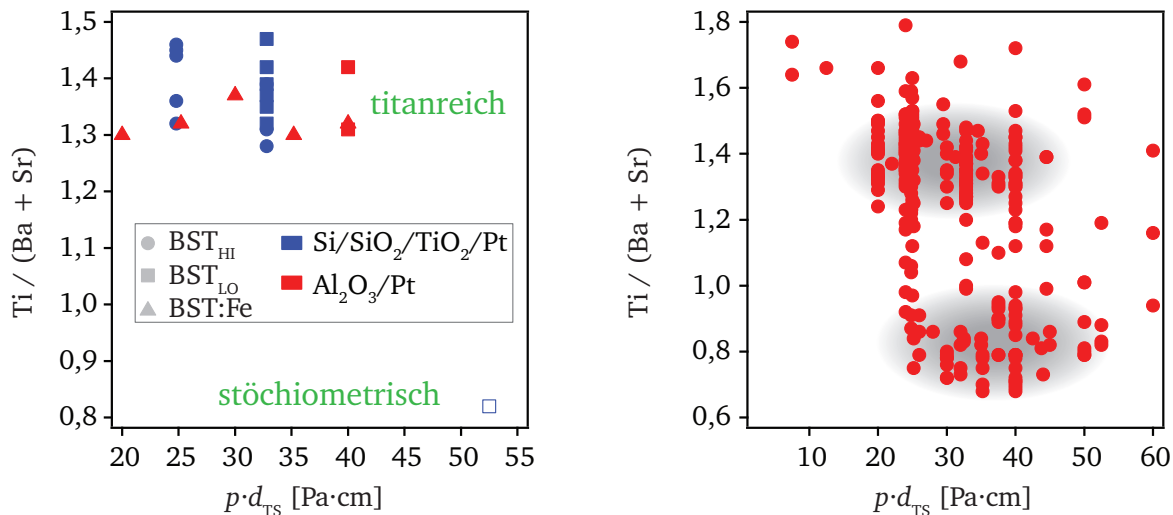


Abbildung 5.3: Auftragung des Konzentrationsverhältnisses von B-Platz (Titan) zu A-Platz (Barium und Strontium) für die in Abbildung 5.1 vorgestellten (links) und alle in dieser Arbeitsgruppe charakterisierten (rechts) $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ -Dünnschichten über dem Produkt aus Gesamtdruck p und Abstand von Target zu Substrat d_{TS} während der Abscheidung der Schicht. Das B/A-Verhältnis wurde anhand der Intensitätsverhältnisse der mit XPS bestimmten Rumpfniveaus unter Berücksichtigung der Sensitivitätsfaktoren erhalten. Es ergeben sich zwei dominierende Konzentrationsverhältnisse, die sich einer titanreichen und stöchiometrischen Zusammensetzung zuordnen lassen.

Für die in dieser Arbeit hergestellten Schichten kann die Einteilung in titanreich und stöchiometrisch eindeutig durchgeführt werden. Hierbei wird deutlich, dass die BST-Dünnschichten bei geringem Abstand d_{TS} von Target zu Substrat bevorzugt titanreich werden und mit zunehmendem d_{TS} ein Übergang zur stöchiometrischen Zusammensetzung stattfindet. Als Ursache für das Auftreten von titanreichen Schichten wird die zunehmende Reevaporation von kondensiertem Barium und Strontium im Vergleich zu Titan bei hohen Abscheideraten (kleine Werte für d_{TS}) gesehen [15]. Für die Elemente lässt sich bei einer Abscheidetemperatur von 650°C ein Dampfdruck von $1,3\text{ Pa}$ für Barium¹, $25,6\text{ Pa}$ für Strontium² und 10^{-15} Pa für Titan³ berechnen. Bei einem Prozessdruck von 4 Pa folgt daraus, dass es wahrscheinlich ist, dass ein gewisser Anteil von Barium und Strontium wieder reevaporieren kann, während dies für Titan sehr unwahrscheinlich ist. Mit der gleichen Begründung lässt sich auch die Variation des Ba/Sr-Verhältnisses von stöchiometrischen und titanreichen Schichten erklären (Abbildung 5.1). Der höhere Dampfdruck von Strontium im Vergleich zu Barium bewirkt hierbei eine höhere Reevaporation mit steigender Abscheiderate und somit ein höheres Ba/Sr-Verhältnis. Jedoch trifft diese Betrachtung nur auf die relativen Unterschiede, nicht aber auf das absolute Ba/Sr-Verhältnis zu, da für die stöchiometrische Zusammensetzung gemäß Target-Zusammensetzung ein Verhältnis von $0,6$ statt des erhaltenen Wertes von $0,49$ erwartet wird. Diese Diskrepanz wurde nicht weiter untersucht und lässt sich möglicherweise auf nicht optimal zur BST-Matrix passende Empfindlichkeitsfaktoren S der Elemente zurückführen.

Bei der Betrachtung aller in dieser Arbeitsgruppe hergestellten BST-Dünnschichten wird zudem deutlich, dass der Abstand d_{TS} von Target zu Substrat und der Gesamtdruck p nicht die einzigen

¹ Barium: $\log(p[\text{Pa}]/p^*) = 17,411 - 9690/T[\text{K}] - 2,2890 \log(T[\text{K}]/T^*)$ [242]

² Strontium: $\log(p[\text{Pa}]/p^*) = 14,232 - 8572/T[\text{K}] - 1,1926 \log(T[\text{K}]/T^*)$ [242]

³ Titan: $\log(p[\text{Pa}]/p^*) = 16,931 - 24991/T[\text{K}] - 1,3376 \log(T[\text{K}]/T^*)$ [242]

ausschlaggebenden Parameter sind, die bestimmen, ob eine BST-Schicht titanreich oder stöchiometrisch wird. Weitere Einflüsse können durch die Orientierung des Substrats, Verspannungen, die Substrattemperatur, das Barium/Strontium-Verhältnis und die Fremdatomkonzentration entstehen. Dass die Stöchiometrie der BST-Dünnschicht sensibel auf Substrat-induzierte Verspannungen reagiert, wird daran deutlich, dass auf Si/SiO₂/TiO₂/Pt(111)-Substraten stöchiometrische Schichten hergestellt werden konnten, während dies auf Al₂O₃(0001)/Pt(111)-Substraten im Rahmen des in der genutzten Abscheidungskammer einstellbaren Bereichs für d_{TS} nicht möglich war. Weiterhin ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht eindeutig geklärt, weshalb die in dieser Arbeitsgruppe abgeschiedenen Schichten bevorzugt die beiden in Abbildung 5.3 angegebenen B/A-Verhältnisse annehmen, während hierfür in der Literatur durchaus kontinuierliche Abhängigkeiten beschrieben werden [215].

Es bleibt festzuhalten, dass bei der Abscheidung von BST mit RF Magnetron-Kathodenzerstäubung in dieser Arbeit titanreiche oder stöchiometrische Schichten erhalten werden konnten. Im Folgenden soll weniger auf mögliche Gründe, die zur Entstehung dieser zwei Zusammensetzungen führen, eingegangen werden, sondern auf die Änderung der elektrischen Eigenschaften, die die Modifikation der Stöchiometrie bewirkt. Zunächst soll hierfür die Bandanpassung von ITO mit titanreichen und stöchiometrischen BST-Dünnschichten betrachtet werden.

5.2 BST/ITO-Grenzflächen

Die BST/ITO-Grenzfläche bildet die für diese Arbeit fundamentale Grenzfläche, da hierüber die Injektion von Elektronen in BST stattfindet. Diese Grenzfläche ist in [243] veröffentlicht. In einer ähnlichen Konfiguration, als STO:Nb/ITO, wird die Bandanpassung eines perowskitischen Systems mit ITO in der Dissertation von Li [16] behandelt.

In dieser Arbeit sollen verschiedene BST/ITO-Grenzflächen vorgestellt werden. Die Abscheidungsbedingungen von BST und ITO sind in Kapitel 4.1 angegeben. Das ITO-Target ist mit 10 Gew.% Zinn dotiert. Die Unterscheidungsmerkmale der BST/ITO-Grenzflächen bilden hierbei das genutzte Target zur Abscheidung der BST-Schicht (BST_{HI} und BST_{LO}), das Substrat für die BST-Schicht (Si/SiO₂/TiO₂/Pt und Al₂O₃/Pt) sowie die Stöchiometrie im Hinblick auf das B/A-Verhältnis (titanreiche und stöchiometrische Schichten). Zunächst sollen die titanreichen BST-Dünnschichten diskutiert werden, die gleichartig mit der BST/ITO-Grenzfläche in [243] sind. Im Anschluss wird die Grenzfläche mit stöchiometrischer BST-Schicht betrachtet. Für beide Konfigurationen, titanreiche und stöchiometrische BST-Dünnschichten mit ITO-Dünnschichten, werden in dieser Arbeit elektrische Messungen vorgestellt, die in Abschnitt 6.2.1 diskutiert werden und die Erkenntnisse aus den XPS-Messungen untermauern. Die für die jeweilige Bestimmung der Bandanpassung aufgenommenen Detailspektren der Rumpfniveaus sowie der Valenzbandstruktur sind im Anhang A aufgeführt.

In den Detailspektren aller diskutierten Grenzflächenexperimente sind im ersten Schritt ausschließlich die Emissionslinien des BST-Substrats (Ti2p, Sr3d, Ba3d, Ba4d, O1s) und im letzten Schritt einzig die Emissionslinien der abgeschiedenen ITO-Schicht (In3d, Sn3d, O1s) sichtbar. Mit zunehmender ITO-Schichtdicke ist die für ein Grenzflächenexperiment typische Abschwächung des

Substrat-Signals sowie die Zunahme des Schicht-Signals zu erkennen. Allein das O1s-Signal erfährt keine Abschwächung, da Sauerstoff sowohl im Substrat als auch in der aufgetragenen Schicht enthalten ist. Während die vom BST-Substrat herrührenden Rumpfniveaulinien Ti2p, Sr3d, Ba3d und Ba4d eine symmetrische Form aufweisen, wird mit ansteigender ITO-Schichtdicke eine zunehmende Asymmetrie der In3d-, Sn3d- und O1s-Emissionslinien deutlich.

Diese Asymmetrie der Rumpfniveaulinien von ITO bildet sich zu steigenden Werten der Bindungsenergie aus und kann über den Einfluss von Plasmonen erklärt werden [88, 244–246]. Die Ursache für die Einwirkung von Plasmonen auf die Linienform des Rumpfniveaus liegt in der hohen Fermienergie in der ITO-Schicht von etwa 0,2 eV oberhalb des Leitungsbandminimums und somit in dem entarteten Charakter dieser Schicht begründet. Hierdurch ist es möglich, dass die Leitungselektronen das entstehende Photoloch abschirmen und somit das Photoelektron leichter aus dem Rumpfniveau herausgelöst werden kann. Weiterhin ist es möglich, dass ein Photoelektron während des Austritts aus der Probe ein Plasmon anregt und folglich Energie verliert. Diese Komponente erscheint dann bei höheren Bindungsenergien und tritt abhängig von der Konzentration der Leitungselektronen auf. Je höher die Ladungsträgerkonzentration ist, desto weiter wird diese ungeschirmte Komponente energetisch von der geschirmten Komponente entfernt. Dies erklärt somit den Anstieg der Asymmetrie für die Emissionslinien von ITO mit steigender Schichtdicke von ITO. Hierdurch wird auch deutlich, dass für ITO eine gewisse Schichtdicke notwendig ist, damit sich der entartete Charakter vollständig ausbilden kann. Demnach kann die asymmetrische Linienform von In3d, Sn3d und O1s über einen Fit mit Hilfe von zwei Komponenten wiedergegeben werden. Für die spätere Betrachtung des Verlaufs der Bindungsenergie der Rumpfniveaus wurde hierbei die Bindungsenergie der geschirmten Komponente bei geringeren Bindungsenergien genutzt. Abschließend lässt die Betrachtung der Rumpfniveaus darauf schließen, dass keine Grenzflächenreaktion eingetreten ist.

In Abbildung 5.4 ist der Verlauf der Bindungsenergien der Rumpfniveaus in Bezug auf das Valenzbandmaximum von Substrat bzw. Schicht für die Grenzflächen von titanreichen BST-Substraten mit ITO dargestellt. Die Grenzfläche im oberen Abbildungsbereich wurde mit einer BST-Dünnschicht durchgeführt, die mit einem BST_{HI}-Target auf einem Si/SiO₂/TiO₂/Pt-Substrat abgeschieden wurde, während die Grenzfläche im unteren Abbildungsbereich mit einer BST-Schicht erhalten wurde, die mit einem BST_{LO}-Target auf einem Al₂O₃/Pt-Substrat deponiert wurde. Folglich weisen die betrachteten Grenzflächen in Bezug auf die Position des Fermienergielevels in der BST-Dünnschicht relativ zum Valenzbandmaximum eine unterschiedliche Ausgangssituation auf. Der Abstand von Fermienergielevel zu Valenzbandmaximum wird für die BST_{HI}-Schicht zu $E_F - E_{VB} = 2,5 \text{ eV}$ und für BST_{LO}-Schicht von $E_F - E_{VB} = 2,4 \text{ eV}$ bestimmt. Zusätzlich wurde eine BST/ITO-Grenzfläche untersucht, bei der ein Si/SiO₂/TiO₂/Pt-Substrat und ein BST_{LO}-Target genutzt wurde. Da diese Grenzfläche ein vergleichbares Ergebnis zu den hier gezeigten Grenzflächen aufweist, wird diese aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht aufgeführt.

Für beide betrachtete Grenzflächen bildet sich eine entartet n-dotierte ITO-Schicht mit einem Abstand von Fermienergielevel zu Valenzbandmaximum von etwa 3,1 eV aus, sodass das Fermienergielevel 0,2 eV oberhalb von E_{LB} liegt. Vor allem bei der BST_{HI}/ITO-Grenzfläche kann erkannt werden, dass sich die ITO-Schicht vollständig ausgebildet hat und die Anpassung der Potentiale an der Grenzfläche

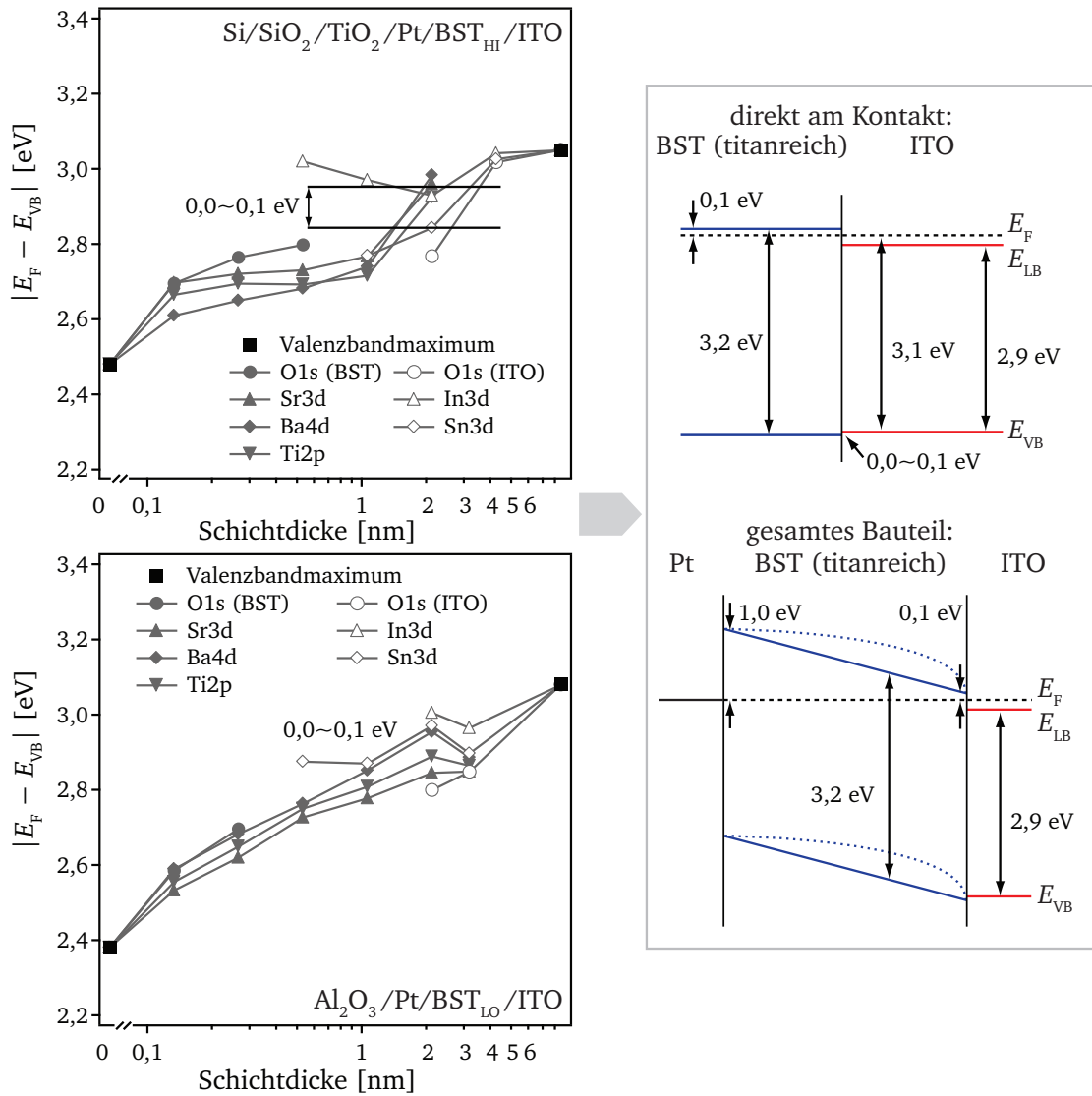


Abbildung 5.4: Darstellung der Bindungsenergieverläufe der Rumpfniveaus in Bezug auf das Valenzband von Substrat (geschlossene Symbole) bzw. Schicht (offene Symbole) für BST/ITO-Grenzflächen. In beiden Fällen wird eine titanreiche BST-Dünnschicht betrachtet. Die zwei dargestellten Grenzflächenexperimente unterscheiden sich in der Wahl des Substrats für die BST-Schicht und im verwendeten Target zur Abscheidung der BST-Schicht. In beiden Fällen resultiert ein Valenzbandversatz von $0,0 \sim 0,1$ eV. Aus dem Valenzbandversatz lässt sich bei bekannter Bandlücke ein Versatz der Leitungsbandmaxima von $0,3 \pm 0,1$ eV berechnen. Da das Fermi-niveau in der entarteten ITO-Schicht $0,2$ eV oberhalb des Leitungsbandminimums liegt, folgt daraus eine Elektronenbarriere von $0,1 \pm 0,1$ eV. Rechts ist das daraus abgeleitete Energiebanddiagramm direkt am Kontakt (oben) und über das gesamte Bauteil (unten) dargestellt. Der Bandverlauf ist innerhalb der BST-Dünnschicht für die einfache Annahme, dass sich keine Ladungsträger in der BST-Dünnschicht vorliegen, in Form einer Linie dargestellt. Im thermischen Gleichgewicht sollten sich jedoch nach Lampert [197, 247] die Bänder in der Form der gestrichelten Linien ausbilden. Eine exakte Darstellung ist jedoch kompliziert, da hierfür eine exakte Kenntnis der Ladungsträgerverteilung bzw. der Feldverteilung innerhalb der BST-Dünnschicht notwendig ist.

inklusive Ladungstransfer abgeschlossen ist, da zwischen den beiden letzten Abscheidungsschritten keine weitere Verschiebung der Bindungsenergie mehr zu beobachten ist. Bei ausreichender Bedeckung durch die ITO-Schicht und noch erkennbarem Signal des BST-Substrats kann der Versatz der Valenzbandmaxima abgelesen werden. Um diesen Bereich deutlicher erkennbar zu machen, wurde für die BST_{LO}/ITO -Grenzfläche eine geringere Abscheidedauer für den vorletzten Abscheidungsschritt der ITO-Schicht gewählt. Neben der deutlicheren Überlagerung der Bindungsenergieverläufe von Substrat und Schicht hat dies zusätzlich zur Folge, dass beim vorletzten Schritt die Ausbildung der ITO-Schicht und die Anpassung der Potentiale an der Grenzfläche noch nicht vollständig abgeschlossen sind. Somit ist zum letzten Schritt noch eine Verschiebung der Bindungsenergie zu beobachten. Um zu zeigen, dass die Spektren des letzten Messschritts und die daraus erhaltenen Informationen ausschließlich der ITO-Schicht zugeordnet werden können, wäre noch ein weiterer Schritt notwendig gewesen. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass dies eingetreten ist, da wie bei der BST_{HI}/ITO -Grenzfläche ein Abstand von Fermienergie zu Valenzbandmaximum von 3,1 eV bei gleicher ITO-Schichtdicke erreicht wird.

Der energetische Versatz der Valenzbandmaxima ΔE_{VB} beläuft sich für beide Grenzflächen auf etwa 0,0 ~ 0,1 eV und ist somit verschwindend gering. Dieses Ergebnis kann im Rahmen der common anion rule verstanden werden. Die common anion rule sagt einen verschwindenden Valenzbandversatz für die Bandanpassungen von Materialien voraus, die über dasselbe Anion verfügen, wie es im gegebenen Fall von BST und ITO mit Sauerstoff gegeben ist. Weitere Bedingung für einen verschwindenden Valenzbandversatz ist, dass die Valenzbandzustände weitgehend von diesem Anion gebildet werden. Im Fall von BST [122] als auch von ITO [248] werden die Valenzbandzustände weitgehend über Sauerstoff 2p-Zustände gebildet, sodass diese Bedingung erfüllt ist. Somit kann die energetische Lage der Valenzbänder von BST und ITO bei ähnlicher Energie erwartet werden. Weiteres zur Bandanpassung an Grenzflächen von oxidischen Halbleitern findet sich in den Veröffentlichungen von Klein [225] und Li [249] sowie den darin genannten Quellen.

Aus dem gemessenen Valenzbandversatz von 0,0 ~ 0,1 eV für die BST_{HI}/ITO - und BST_{LO}/ITO -Grenzfläche, der Bandlücke von BST von 3,2 eV [18], der Bandlücke von ITO von 2,9 eV [85] und dem gemessenen Abstand des Fermienergie zum Valenzbandmaximum von ITO von 3,1 eV lässt sich nun der Bandverlauf am BST/ITO-Kontakt bestimmen. Dieser ist in Abbildung 5.4 rechts dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass für die Elektronenbarriere ein verschwindender Wert bestimmt werden kann. Folglich bildet sich bei der Kontaktierung von titanreichem BST mit ITO unabhängig von dem verwendeten Target ein Ohm'scher Kontakt aus. Somit ist die Voraussetzung erfüllt, um einen raumladungsbegrenzten Strom in BST zu erwarten. Der Kontakt wirkt dann nicht stromlimitierend, sodass bei der elektrischen Charakterisierung Volumeneigenschaften untersucht werden können. Weiterhin kann darauf geschlossen werden, dass die eventuell auftretenden Unterschiede in den elektrischen Eigenschaften von titanreichen BST-Dünnschichten, die mit ITO kontaktiert werden, unter Verwendung unterschiedlicher BST-Targets nicht auf einer unterschiedlichen Bandanpassung beruhen können, sondern vorwiegend über veränderte Transporteigenschaften im Volumenmaterial erklärt werden müssen. Hierfür können die mittels SIMS bestimmten Unterschiede in den Fremdatomkonzentrationen ursächlich sein.

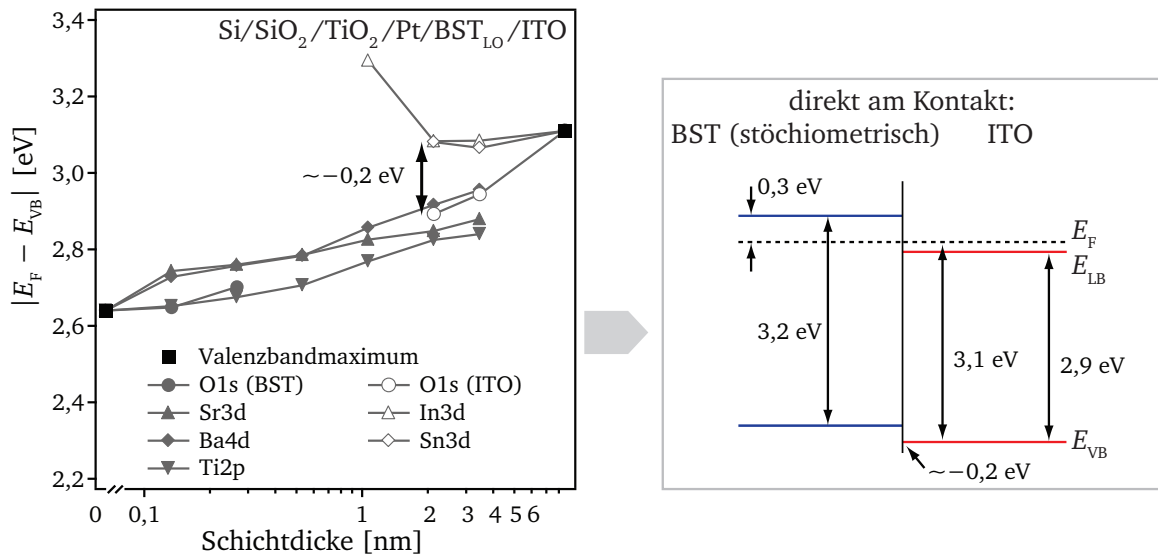


Abbildung 5.5: Links: Darstellung der Bindungsenergieverläufe der Rumpfniveaus in Bezug auf das Valenzband von Substrat bzw. Schicht für eine BST/ITO-Grenzfläche mit einer stöchiometrischen BST-Schicht als Substrat. Rechts: Energiebanddiagramm direkt am BST/ITO-Kontakt.

In Abbildung 5.5 ist weiterhin die BST/ITO-Grenzfläche mit einem stöchiometrischen BST-Substrat dargestellt. Die BST-Schicht wurde mit Hilfe des BST_{LO}-Targets hergestellt und auf ein Si/SiO₂/TiO₂/Pt-Substrat abgeschieden. In diesem Fall bildete sich ein relativ hoher Abstand von Fermienergie zu Valenzband von 2,6 eV aus. Mit einem Abstand von E_F zu E_{VB} von 3,1 eV wird wiederum eine vergleichbar entartete ITO-Schicht wie im Fall der Grenzflächen zu den titanreichen BST-Schichten erhalten. Jedoch unterscheidet sich der Bindungsenergieverlauf der Rumpfniveaus für stöchiometrisches BST entscheidend von dem der titanreichen Schichten. Zunächst wird deutlich, dass die Bindungsenergien der Rumpfniveaus von Sauerstoff und Titan in den ersten Abscheideschritten von ITO im Gegensatz zu denen von Barium und Strontium kaum verschieben. Der erhaltene Bindungsenergieabstand von Ba4d und Ti2p wird über den gesamten Bereich der ITO-Schichtdicke aufrechterhalten. Die Bindungsenergie von Sr3d folgt zunächst dem Verlauf von Ba4d und nähert sich mit steigender ITO-Schichtdicke dem Verlauf von Ti2p an. Bei hohen ITO-Schichtdicken lässt sich dann bei Betrachtung von In3d und Sn3d als Schicht-Signal und Ba4d als Substrat-Signal ein Versatz der Valenzbandmaxima von etwa $|\Delta E_{VB}| = 0,2$ eV ablesen, wobei das Valenzbandmaximum von ITO den tieferliegenden Wert aufweist. Wird der Bindungsenergieverlauf von Ti2p oder Sr3d anstelle von Ba4d berücksichtigt, so fällt der Versatz des Valenzbandes sogar noch höher aus. Der Bindungsenergieverlauf der O1s-Linie für die Schicht würde einen verschwindenden Valenzbandversatz bei Betrachtung mit Ba4d für das Substrat vermuten lassen. Jedoch kann die Bindungsenergie der O1s-Linie aufgrund der Signalüberlagerung von Substrat und Schicht nicht eindeutig bestimmt werden. Daher wird der Bindungsenergieverlauf von O1s aus der Diskussion ausgenommen.

Somit lässt sich für die BST/ITO-Grenzfläche mit stöchiometrischem BST ein Valenzbandversatz von mindestens 0,2 eV ablesen. Dies führt dann, wie in Abbildung 5.5 rechts angegeben, zu einer Elektronenbarriere von $\varphi_B \geq 0,3$ eV. Folglich gewährleistet diese Grenzfläche keine ausreichende Injektion von Elektronen, und ein raumladungslimitierter Stromtransport in der BST-Dünnschicht kann für entsprechende Bauteile nicht erwartet werden.

5.3 Zusammenfassung der $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ -Dünnschichteigenschaften

Die XPS- und SIMS-Untersuchungen an BST-Dünnschichten, die anhand der Targets BST_{HI} , BST_{LO} und $\text{BST}:\text{Fe}$ abgeschieden wurden, verdeutlicht die Abhängigkeit der Lage des Fermi-niveaus in BST-Dünnschichten von der unfreiwilligen Dotierung mit Fremdatomen. Schichten, die mit dem BST_{LO} -Target abgeschieden wurden, zeigen hierbei eine höhere Konzentration von Akzeptoren im Vergleich zu Schichten eines BST_{HI} -Targets. Folglich weisen erstere Schichten ein in der Bandlücke niedriger positioniertes Fermi-niveau auf. Es wurde verdeutlicht, dass während dieser Arbeit diese unbeabsichtigte Dotierkonzentration nicht kontrolliert werden konnte, da die Targets nicht selbst hergestellt werden konnten. Dies führt dazu, dass die in dieser Arbeit erhaltenen Kenntnisse immer auf das jeweils betrachtete Target bezogen werden müssen. In Bezug auf die elektrischen und dielektrischen Messungen bedeutet dies, dass hierfür eine gezielte Einstellung von Eigenschaften zum Vergleich der elektrischen Eigenschaften nicht möglich war. Innerhalb kleiner Probenreihen, wie sie mit der Pt/ BST_{HI} /ITO-Schichtdickenreihenfolge untersucht wurden, können die Eigenschaften als annähernd konstant angesehen werden, da hierbei stets gleiche Targeteigenschaften genutzt wurden. Mit dem Übergang von BST_{HI} zu BST_{LO} sind jedoch weitreichende Veränderungen in den elektrischen Transporteigenschaften aufgrund einer unterschiedlichen Konzentration von Donator- und Akzeptor-Atomen zu erwarten, die sich auch auf die Position des Fermi-niveaus auswirken.

Weiterhin konnte mit in-situ-XPS-Untersuchungen gezeigt werden, dass sich BST-Dünnschichten entweder mit einer titanreichen oder stöchiometrischen Zusammensetzung abscheiden lassen. Als konstante Basis für weiterführende Experimente erweist sich die Bandanpassung von BST zu ITO in Bezug auf Target und Substrat, solange ausschließlich titanreiche oder stöchiometrische Zusammensetzungen der BST-Schichten betrachtet werden. Die titanreichen BST-Schichten beider Targetkategorien (BST_{HI} und BST_{LO}) weisen an der Grenzfläche zu ITO einen Valenzbandversatz von $|\Delta E_{\text{VB}}| \approx 0 \text{ eV}$ auf, was in einer Elektronenbarriere von $\varphi_{\text{B}} \leq 0,1 \text{ eV}$ resultiert. Dagegen weist die BST/ITO-Grenzfläche mit stöchiometrischer BST-Dünnschicht eine Elektronenbarriere von $\varphi_{\text{B}} \geq 0,3 \text{ eV}$ auf, wobei nur das BST_{LO} -Target zum Einsatz kam. Folglich sind nach den XPS-Messungen nur titanreiche BST-Dünnschichten mit ITO-Kontaktierung zur Untersuchung von raumladungsbegrenzten Strömen geeignet.

6 Elektrische Charakterisierung mittels Strom-/Spannungsmessungen

Das Anlegen einer Gleichspannung und Messen des resultierenden Stromes ist eine Möglichkeit, Bauteile elektrisch zu charakterisieren. Die daraus resultierende Charakteristik wird nach Normieren der Stromstärke auf die Fläche zur Bestimmung der Stromdichte j_U -Kennlinie genannt.

In Bezug auf BST-Dünnschichtvaraktoren liegt das anwendungsspezifische Hauptaugenmerk auf der Minimierung des Leckstroms. Ist dies erreicht, so zeichnet sich das Bauteil durch einen geringen Energieverbrauch bei Anlegen der Kontrollspannung aus. Im Allgemeinen weisen Ferroelektrika geringe Leckströme im Vergleich zu konkurrierenden Varaktor-Technologien basierend auf Halbleitern oder magnetischen Systemen auf, da die Ströme zwar auch durch den hohen Widerstand der Ferroelektrika, aber vorwiegend durch die Barrieren an den Grenzflächen zu den Elektroden limitiert werden. Bei den Gleichstrommessungen überwiegt somit der Einfluss der Grenzflächen, gekennzeichnet durch Schottky-Emission. Eine Auswahl von Arbeiten mit dieser Form von j_U -Kennlinien mit Platin-Elektrodenmaterialien findet sich in [80, 133, 180, 250–254].

Während BST-Dünnschichten mit sperrenden Kontakten ausgiebig untersucht wurden, gibt es in der Literatur nur wenige Veröffentlichungen bezüglich injizierender Elektroden. Vordergründig ist dies verständlich, da für die Anwendung in Bauteilen ein geringer Leckstrom notwendig ist. Jedoch eröffnet die Nutzung von injizierenden Elektroden die Untersuchung von Volumeneigenschaften, ohne eine Überlagerung mit Grenzflächeneigenschaften zu erhalten. Als injizierendes Elektrodenmaterial hat sich ITO herausgestellt, was anhand der Vorstellung der Bandanpassung von BST und ITO in Kapitel 5.2 aufgezeigt wurde. Diese Arbeit zielt nun darauf ab, die an Pt/BST/ITO-Systemen erhaltenen Messdaten, die den Leitungsmechanismus in BST-Dünnschichten beschreiben, zu verstehen und daraus Rückschlüsse auf eine Verbesserung der BST-Dünnschichteigenschaften zu ziehen.

Theoretisch lässt sich das Strom-/Spannungsverhalten mit injizierenden Elektroden über raumladungsbegrenzte Ströme beschreiben, deren Definition in Kapitel 2.4.3 vorgestellt wurde. Als grundlegende Voraussetzung für raumladungsbegrenzte Ströme gilt hierbei ein Ohm'scher Kontakt und eine verschwindende intrinsische Ladungsträgerkonzentration im Material, in das injiziert wird.

Bei der Interpretation von Strom-/Spannungskennlinien ist es unausweichlich, die Verlässlichkeit der Messdaten nachzuweisen. Daher soll zunächst neben einiger Definitionen das Hauptaugenmerk auf diesem Nachweis liegen. Hierzu soll dargelegt werden, ob bei einer Strom-/Spannungsmessung die Gleichstrombedingung eingehalten wurde, was anhand von Relaxationsmessungen über die Variation der Wartezeit zwischen dem Anlegen der Spannung und der Strommessung realisiert wird.

Anschließend werden die gemessenen Strom-/Spannungskennlinien von Pt/BST/ITO- sowie von Pt/BST/Pt-Systemen vorgestellt. Die Diskussion soll im Rahmen der in Abschnitt 5 aus XPS- und

SIMS-Messungen gewonnenen Erkenntnissen zu den Eigenschaften der BST-Dünnschichten und ihrer Grenzflächen durchgeführt werden. Zunächst soll hierbei aufgezeigt werden, für welche Zusammensetzung (titanreiche oder stöchiometrische BST-Dünnschichten) ein raumladungsbegrenzter Strom erreicht werden kann. Daran anschließend soll eine zunächst weitgehend phänomenologische Beschreibung der Strom-/Spannungscharakteristik von Pt/BST/ITO-Systemen gegeben werden. Weiterhin sollen die verschiedenen in dieser Arbeit genutzten $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Targetmaterialien in Bezug auf die elektrischen Eigenschaften der daraus resultierenden Dünnschichten diskutiert werden.

ITO stellt nicht das einzige Elektrodenmaterial dar, mit dem sich anhand von jU -Kennlinien ein injizierender Kontakt mit BST nachweisen lässt. In der ersten Phase dieser Arbeit wurden neben Platin und ITO die Materialien Tantal, $\text{SnO}_2\text{:Sb}$, Niob und Rutheniumoxid als Elektrodenmaterial für den oberen Kontakt untersucht. Die jU -Charakteristika der übrigen Elektrodenmaterialien werden erst im Anschluss an die ausführliche Diskussion der Pt/BST/ITO-Systeme vorgestellt, da anhand der Erkenntnisse des Pt/BST/ITO-Systems deutlicher herausgestellt werden kann, warum eine Festlegung auf die ITO-Elektrode für die Elektroneninjektion günstig ist. Hierbei kommt es darauf an, die Einflüsse des BST-Targets klar herauszustellen, bevor eine eindeutige Differenzierung der Einflüsse der Elektrode vorgenommen werden kann.

Dieses Kapitel soll mit der Bestimmung der Aktivierungsenergie abschließen, die den Ladungsträgertransport innerhalb einer BST-Dünnschicht bestimmt. Hierfür werden temperaturabhängige Strom-/Spannungsmessungen herangezogen.

An dieser Stelle soll noch eine wichtige Bemerkung zur Behandlung des elektrischen Feldes E einfließen. Um den Einfluss einer variierenden BST-Schichtdicke verschiedener betrachteter Proben zu umgehen, ist es zweckmäßig, die jeweils angelegte Spannung in das elektrische Feld umzurechnen. Dies ist jedoch bei injizierenden Elektroden nicht möglich, da der Potentialverlauf nicht linear von der BST-Schichtdicke abhängt und somit das Feld im Inneren der BST-Schicht nicht konstant ist (siehe Abschnitt 8.2.2). Dies wird durch Gleichung 6-1 verdeutlicht. Daher wird stets eine Auftragung der Stromdichte j über der angelegten Spannung U diskutiert, wobei soweit möglich gleiche Schichtdicken im Bereich von 300 nm verglichen werden. Die entsprechenden Werte sind im Anhang B angegeben.

$$E = \frac{\partial \varphi(x)}{\partial x} \neq \frac{U}{d} \quad (6-1)$$

6.1 Interpretation von Strom-/Spannungskennlinien und verwendete Konventionen

In diesem Abschnitt soll ein Überblick über den generell zu erwartenden Verlauf einer Strom-/Spannungskennlinie (IU) gegeben werden. Dies soll die spätere Betrachtung einzelner Merkmale der IU-Kennlinie erleichtern und Konfusion bezüglich der Elektrodenanordnung vermeiden. Hierzu ist in Abbildung 6.1 neben dem Verlauf der Kennlinie einer Pt/BST/Pt-Schichtstruktur auch die in dieser Arbeit verwendete Konvention bezüglich der Kontaktierung von unterer und oberer Elektrode und die Flussrichtung der Elektronen angegeben. Zur besseren Übersichtlichkeit wird hierbei der Betrag des Stromes angegeben, um eine logarithmische Auftragung zu ermöglichen. Bei angelegter positiver Spannung erfolgt die Injektion der Elektronen über die obere Elektrode, bei negativer Spannung werden Elektronen über den unteren Kontakt injiziert. Das scharfe Absinken des Stromes bei 2,2V und $-4,6\text{V}$ ist den Nulldurchgängen, erläutert in Abschnitt 6.1.1, und somit dem Vorzeichenwechsel des Stroms zuzuordnen.

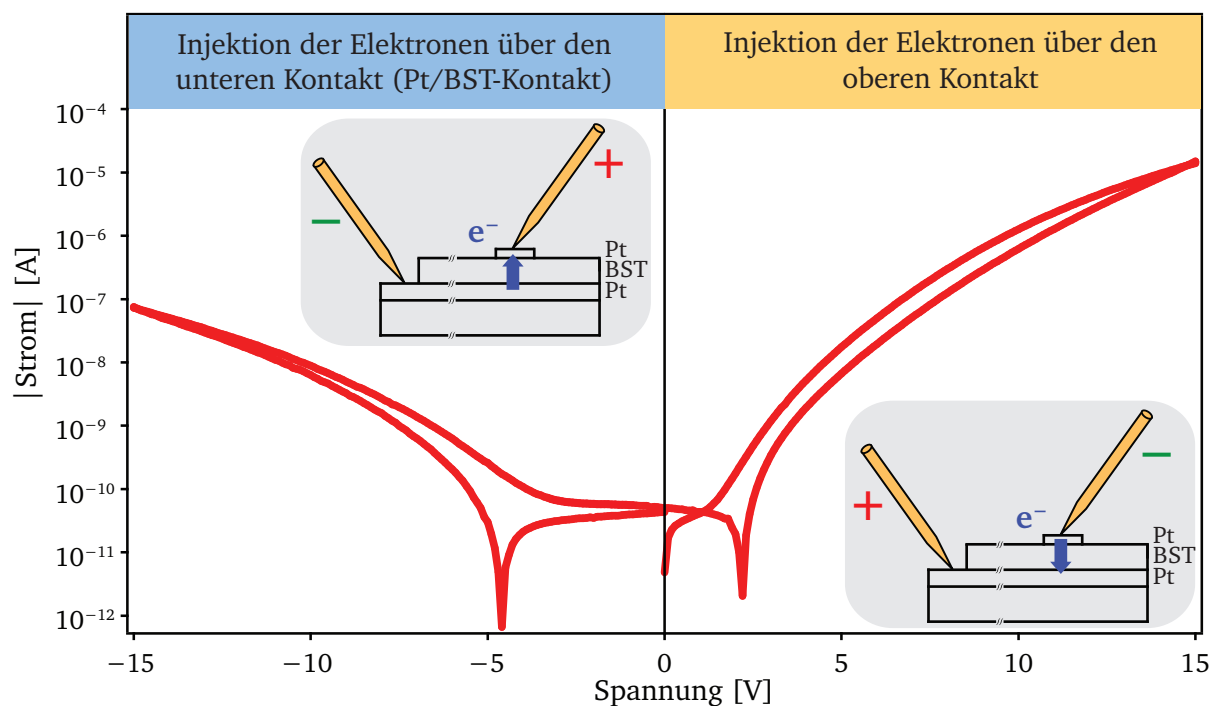


Abbildung 6.1: Beispiel einer IU-Kennlinie eines Pt/BST_{HI}/Pt-Systems mit Angabe von Stromrichtung und Position von unterer und oberer Elektrode. Bei positiver Spannung werden die Elektronen über den oberen Kontakt injiziert und bei negativer Spannung über den unteren Platin-Kontakt. Diese Anordnung ist für alle in dieser Arbeit angegebenen IU-, jU- und jE-Kennlinien gültig.

Die im weiteren Verlauf der Arbeit angegebenen Kennlinien (IU: Strom über Spannung, jU: Stromdichte über Spannung oder jE: Stromdichte über elektrisches Feld) sind immer ein Resultat von mehreren gemessenen Kontakten auf einer Probe. Ausgewählt wird ein Verlauf, der repräsentativ für die Probe ist und einen möglichst glatten Verlauf zeigt. Anschaulich ist dies in Abbildung 6.2 dargestellt.

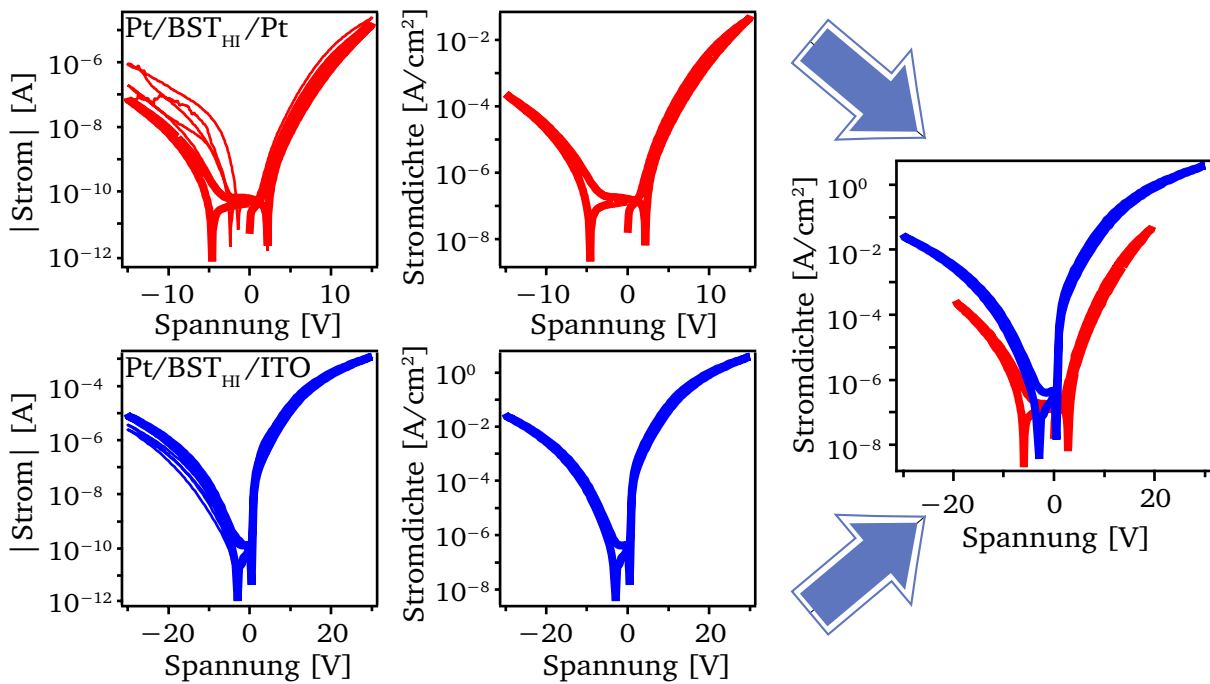


Abbildung 6.2: Auswahl einer repräsentativen jU -Kennlinie aus einer Reihe von Messungen an unterschiedlichen Kontaktpunkten derselben Probe zum Vergleich mit anderen Proben am Beispiel eines Pt/BST_{HI}/Pt- und eines Pt/BST_{HI}/ITO-Systems.

6.1.1 Stabilität der BST-Dünnschichten unter elektrischer Belastung

Strom-/Spannungsmessungen über Kontakte, die sich durch eine geringe Injektion auszeichnen, zeigen oft ein Relaxationsverhalten. Bei nicht abgeschlossener Relaxation, das heißt bei zu kurzen Wartezeiten pro Messpunkt, weisen die jU -Kennlinien ein Plateau der gemessenen Ströme bei geringen Spannungen und eine Verschiebung der Nulldurchgänge von $U = 0\text{ V}$ zu endlichen Werten auf. Im Folgenden soll dieses Phänomen anhand von jU -Kennlinien mit einer Haltezeit von bis zu 100 s pro Spannungsschritt beschrieben werden. Als repräsentative Systeme wurden Pt/BST/Pt-Systeme gewählt, die mit einem BST_{HI}- oder BST:Fe-Target hergestellt wurden, da für BST_{HI}-Schichten aufgrund der hohen Ferminevelage hohe Stromdichten und für BST:Fe-Schichten aufgrund der Dotierung mit Eisen geringe Stromdichten erwartet werden können. Die einzelnen Messungen sind in [Abbildung 6.3](#) unten dargestellt. Zusätzlich ist im oberen Abbildungsbereich der Strom, der während eines jeden Spannungsschritts der Relaxation in Schritten von 1 s aufgenommen wird, beispielhaft für eine Spannung von 0,7 V für beide Pt/BST/Pt-Systeme abgebildet. Es ist deutlich zu erkennen, dass die mit 1 s Haltezeit aufgenommenen Ströme bei ansteigender und abfallender Spannung weitgehend nicht übereinstimmen, sodass hierbei nicht von einem Gleichgewichtsverhalten ausgegangen werden kann. Lediglich das Pt/BST_{HI}/Pt-System zeigt zu ansteigenden absoluten Spannungen eine ausreichende Relaxation der Ströme und folglich ein Gleichgewichtsverhalten.

Eine Abschätzung der Relaxationszeit τ ist über das Produkt der Kapazität des betrachteten Bauteils C_p und des parallelen Widerstands R_p möglich. Für die in dieser Arbeit betrachteten BST-Dünnschichten lässt sich aus $C_p \approx 10^{-10}\text{ F}$ (siehe [Abbildung 7.17](#)) und $R_p > 10^{12}\ \Omega$ (siehe [Abbildung](#)

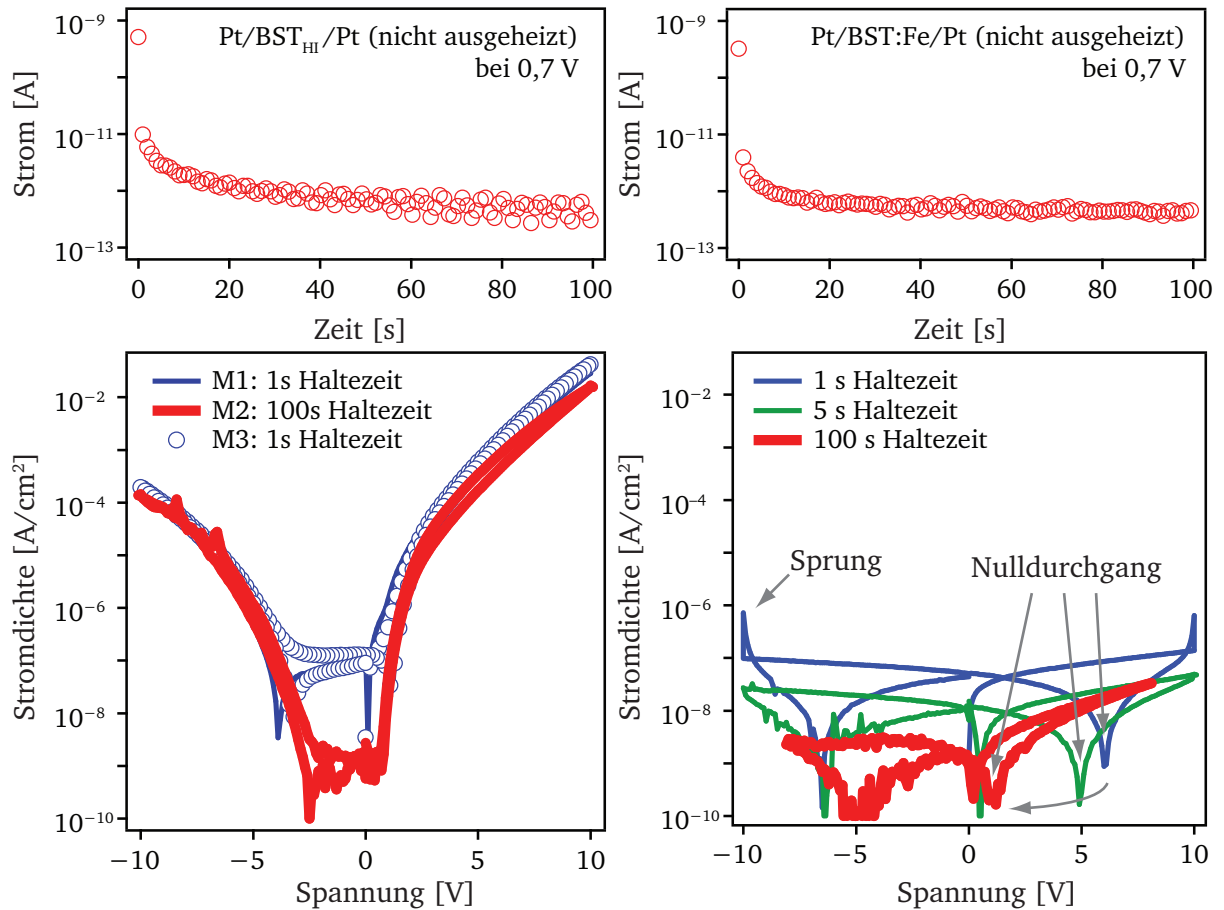


Abbildung 6.3: Links: jU -Kennlinie eines Pt/BST_{HH}/Pt-Systems mit 100 s Haltezeit neben einer vorherigen und anschließenden Messung mit 1 s Haltezeit. Die Schrittweite beträgt 0,1 V, die gesamte Messzeit von M1 und M2 beträgt 7 min und die von M2 beträgt 12 h. Rechts: jU -Kennlinie eines Pt/BST:Fe/Pt-Systems mit 1 s, 5 s und 100 s Haltezeit. Bei einer Haltezeit von 1 s zeigt die Probe für keinen Spannungsschritt ein relaxiertes Verhalten auf, was sich in einem Sprung der Stromdichte bei 10 V äußert. Für beide Systeme ist oben außerdem der Relaxationsschritt der Strommessung bei Anlegen einer Spannung von 0,7 V dargestellt.

7.14) eine Relaxationszeit von $\tau > 100$ s ableiten. Nach Dawber [32] kann die Relaxationszeit von Perowskiten bei Raumtemperatur Werte bis zu 1000 s erreichen. Dies gilt jedoch nur für ausreichend geringe Spannungen, da in BST-Dünnschichten sowohl die Kapazität aufgrund der feldabhängigen Permittivität als auch der parallele Widerstand mit ansteigender Spannung sinken [6, 11, 12].

Weiterhin resultiert die hohe Relaxationszeit aus einem von Curie-von Schweidler beschriebenen, in den Grundlagen (Abschnitt 2.2) behandelten Prozess, der sich über eine Verteilung von Relaxationszeiten ausdrücken lässt. Die Polarisations-Ladungs-Stromdichte $j_R(t)$ weist hierbei eine $t^{-\alpha}$ -Zeitabhängigkeit auf, die sich über viele Größenordnungen der Zeitskala von etwa 10^{-6} – 10^2 s erstreckt. Das verwendete Messgerät Keithley 6487 lässt nur Messungen ab 0,1 s zu, sodass ein Großteil dieses Zeitraums mit Impedanzmessungen abgedeckt werden muss. Dies ist auch der Grund dafür, dass die Ursachen zum Auftreten von Relaxationsströmen erst in Kapitel 7 im Detail behandelt werden. An dieser Stelle soll vielmehr beschrieben werden, in welchen Situationen diese Relaxationsströme keine Rolle bei der Messung mit einer Haltezeit von 1 s spielen.

Um die elektrische und zeitliche Stabilität der BST-Dünnschichten darzustellen, ist für das Pt/BST_{HI}/Pt-System nacheinander folgend eine kurze (M1), eine lange (M2) und wieder eine kurze (M3) Strom-/Spannungsmessung durchgeführt worden. Dargestellt sind die jU-Kennlinien in Abbildung 6.3 links. Die Haltezeit von Messung M1 und M3 betrug 1 s, während bei Messung M2 jeder Spannungsschritt für 100 s gehalten wurde. Bei einer Schrittweite von 0,1 V überschreitet somit die elektrische Belastung dieses Systems eine Zeitspanne von 12 h. Da sich die Messungen M1 und M3 nicht bemerkbar unterscheiden, kann darauf geschlossen werden, dass elektrisch induzierte Degradationseffekte für Experimente mit einer Haltezeit von bis zu 100 s je Spannungsschritt vernachlässigt werden können.

In Abbildung 6.3 links ist weiterhin deutlich erkennbar, dass sich die Messung M2 von den Messungen M1 und M3 vorwiegend im Bereich kleiner Ströme ($< 10^{-10}$ A bzw. hier $< 10^{-7}$ A/cm²) unterscheidet. Dies ist ein Indiz dafür, dass oberhalb dieser Schwelle die Ströme schon nach einer Haltezeit von 1 s vollständig relaxiert sind, während unterhalb dieser Schwelle längere Zeiten nötig sind. Eine klare Aussage über die Relaxationszeit dieser BST-Schicht erscheint schwer, da bei Strömen im Bereich von $< 10^{-12}$ A eine Abnahme des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses bemerkbar wird. Hier wird die untere Messgrenze des Messgeräts von 10^{-13} A [240] erreicht.

Das Pt/BST:Fe/Pt-System, welches in Abbildung 6.3 rechts dargestellt ist, lässt zusätzlich Rückschlüsse darauf zu, wie sich die Messcharakteristik verändert, wenn eine BST-Dünnschicht mit noch geringerer Leitfähigkeit betrachtet wird. Für dieses System wird für eine Haltezeit von 1 s im gesamten Spannungsbereich ein nicht relaxierter Strom beobachtet. Dies wird neben den von $U = 0$ V verschobenen Nulldurchgängen über einen Sprung in der Stromdichte bei maximaler und minimaler angelegter Spannung deutlich. Die Entstehung dieser Sprünge kann bei Betrachtung des Spannungsprofils einer Strom-/Spannungsmessung erklärt werden, das in Abbildung 4.4 dargestellt ist. Nach dem Erreichen der maximalen positiven oder negativen Spannung wird die Spannung kurzzeitig entfernt, während die Messdaten für den jeweiligen Spannungsdurchlauf an den Messrechner gesendet werden. Nach dem Auslesen wird die Spannung dann von 0 V wieder direkt auf den Maximalwert erhöht, was einen höheren Relaxationsstrom bewirkt. Um diese Sprünge zu verhindern, genügt es bereits die Haltezeit auf 5 s zu erhöhen. Der Nulldurchgang zu positiven Spannungen wird jedoch erst bei einer Haltezeit von 100 s im erwarteten Bereich von 0 V erhalten. Dies zeigt wieder, dass die Relaxationszeit mit ansteigender Spannung absinkt. Für negative Spannungen kann auch bei 100 s Haltezeit nicht von einer ausreichenden Relaxation ausgegangen werden, da der Nulldurchgang bei -5 V beobachtet wird. Jedoch wird gleichzeitig die untere Messgrenze des Messgeräts erreicht, so dass eine weitere Erhöhung der Haltezeit nicht ausreichend wäre, um das Gleichstromverhalten zu ermitteln. Eine Möglichkeit, diese Problematik zu umgehen, wäre die Erhöhung des Stroms durch Vergrößerung der Elektrodenfläche.

Als Abschluss der Betrachtung der elektrischen und zeitlichen Stabilität von BST-Dünnschichten soll ein Pt/BST_{HI}/ITO-System unter einer extremen Belastung untersucht werden. Die Messung mit einer maximalen Spannung von 30 V ist in Abbildung 6.4 links dargestellt und zunächst mit einer Haltezeit von 1 s und anschließend mit einer Haltezeit von 500 s durchgeführt. Mit einer Schrittweite von 0,5 V und einer Haltezeit von 500 s pro Spannungsschritt ergibt dies eine Dauerbelastung bei

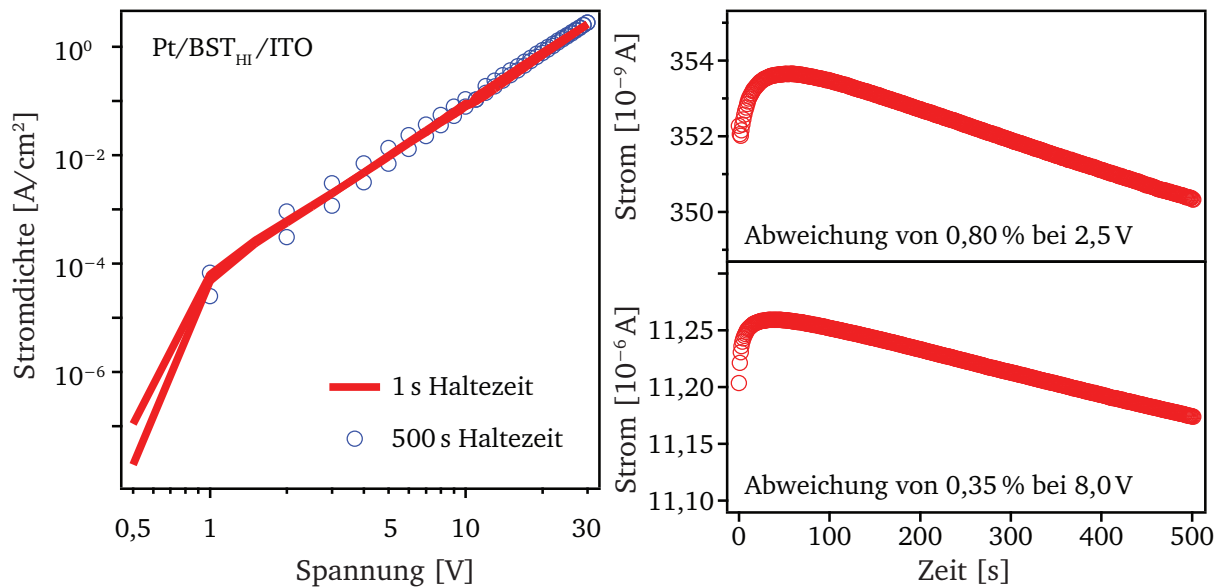


Abbildung 6.4: Links: jU -Kennlinie eines Pt/BST_{HI}/ITO-Systems mit 1 s und 500 s Haltezeit. Für letztere Messung ergibt sich eine Gesamtdauer von 41 h. Rechts: Relaxationsschritte bei einer angelegten Spannung von 2,7V und 8V. Für beide Messungen liegt die Änderung des Stroms unterhalb von 1%.

angelegter positiver Spannung von etwa 41 h. Die Messungen mit den beiden Haltezeiten stimmen gut überein. Somit lässt die Betrachtung der jU -Kennlinien darauf schließen, dass Relaxations- und Degradationsprozesse hier vernachlässigt werden können. Kleinere Änderungen können bei Auftragung des zeitabhängigen Verlaufs des Stroms für einen einzelnen Spannungsschritt der Messung mit 500 s Haltezeit erkannt werden, der in Abbildung 6.4 rechts für zwei Spannungen dargestellt ist. Nach einem geringen Anstieg des Stroms innerhalb der ersten Sekunden erfolgt eine kontinuierliche Abnahme des Stroms, wobei keine Sättigung eintritt. Es ist unklar, welcher Prozess zum Absenken des Stroms mit ansteigender Zeit führt, da eine Degradation der Schicht zu einer Erhöhung des Stroms mit zunehmender Zeitdauer führen sollte. Da in dieser Arbeit überwiegend Messungen bei 1 s betrachtet wurden, wurde dies jedoch nicht weiter untersucht. Mit einer Variation von unter 1% unter Belastung kann weiterhin davon ausgegangen werden, dass eine mehrmalige Charakterisierung eines Pt/BST/Elektrode-Systems mit Strom-/Spannungs- oder Impedanzmessungen vergleichbare Ergebnisse liefert.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine Haltezeit von 1 s für die Interpretation der jU -Kennlinien mit ausreichend hohen Strömen (entsprechend einer Stromdichte $> 10^{-7}$ A/cm² bei der genutzten Elektrodenfläche) zuverlässige Werte liefert. Diese Haltezeit wurde für die weiteren Experimente überwiegend verwendet. Das Plateau um 0V und die Nulldurchgänge bei Spannungen ungleich 0V können auf Relaxationseffekte aufgrund von Polarisations-Ladungs-Strömen zurückgeführt werden. Auf deren Ursachen wird in Kapitel 7 im Detail eingegangen.

6.2 Vergleich des elektrischen Verhaltens von Pt/BST/Pt- und Pt/BST/ITO-Systemen

In diesem Abschnitt soll die elektrische Charakterisierung von BST-Dünnschichten mit oberem sperrenden BST/Pt- bzw. mit oberem injizierenden BST/ITO-Kontakt vorgestellt werden. Die Messung der Bandanpassung von BST und ITO mittels XPS (Abschnitt 5.2) lieferte die Erkenntnis, dass der BST/ITO-Kontakt nur dann als ausreichend injizierend zu betrachten ist, wenn eine titanreiche Zusammensetzung der BST-Dünnschicht vorliegt. Dies soll zunächst anhand von jU-Kennlinien verdeutlicht werden und begründet, weshalb für diese Arbeit überwiegend die titanreiche Zusammensetzung gewählt wurde.

Anschließend sollen die phänomenologischen Merkmale der jU-Kennlinie eines Pt/BST/ITO-Systems vorgestellt und eine neue Betrachtungsweise über die Potenz, mit der die Spannung in die Stromdichte eingeht, eingeführt werden. Abschließend werden die Unterschiede in der jU-Charakteristik aufgezeigt, die sich durch Wahl verschiedener Targetmaterialien mit nomineller Zusammensetzung $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ ergeben.

6.2.1 Einfluss der titanreichen und stöchiometrischen Zusammensetzung von BST-Dünnschichten auf jU-Kennlinien

$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ lässt sich in jedem Ba-/Sr-Verhältnis mit dem Sputterprozess in einer titanreichen und stöchiometrischen Zusammensetzung abscheiden. Dies wurde in Abschnitt 5.1 am Beispiel von $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Dünnschichten gezeigt. Weshalb sich diese zwei Zusammensetzungen bilden, ist noch nicht abschließend geklärt. Um das Verständnis bezüglich der Unterschiede zwischen titanreicher und stöchiometrischer Zusammensetzung zu erweitern, sollen beide Zusammensetzungen mit injizierender oberer Elektrode in Bezug auf Unterschiede in den Injektions- und Transporteigenschaften elektrisch untersucht werden. Als Elektrodenmaterial wird ITO genutzt, dessen Bandanpassung zu titanreichen und stöchiometrischen BST-Dünnschichten in Kapitel 5.2 vorgestellt wurde. In diesem Zuge soll daran erinnert werden, dass für die BST/ITO-Grenzfläche mit titanreicher BST-Dünnschicht eine Elektronenbarriere von $\varphi_B \leq 0,1$ eV und für die BST/ITO-Grenzfläche mit stöchiometrischer BST-Dünnschicht eine Elektronenbarriere von $\varphi_B \geq 0,3$ eV mittels in-situ-XPS bestimmt wurde. Folglich können klare Unterschiede in der jU-Charakteristik in Abhängigkeit der Zusammensetzung erwartet werden.

In Abbildung 6.5 sind die jU-Kennlinien von Pt/BST_{LO}/ITO-Systemen mit titanreichen und stöchiometrischen BST-Dünnschichten dargestellt. Zusätzlich wurden diese Systeme auch mit einem sperrenden oberen Platin-Kontakt charakterisiert. An dieser Stelle soll noch einmal darauf hingewiesen werden, dass die Injektion von Elektronen über den oberen Kontakt bei positiven Spannungen beobachtet wird. Bei der Betrachtung der Systeme mit titanreicher Schicht wird deutlich, dass das System mit ITO-Elektrode einen starken Injektionseffekt verglichen mit dem System mit Platin-Elektrode als oberem Kontakt aufweist. Dies wird in Abbildung 6.5 durch einen Pfeil verdeutlicht. Somit kann der Unterschied in der jU-Charakteristik von titanreichen Pt/BST_{LO}/Elektrode-Systemen eindeutig

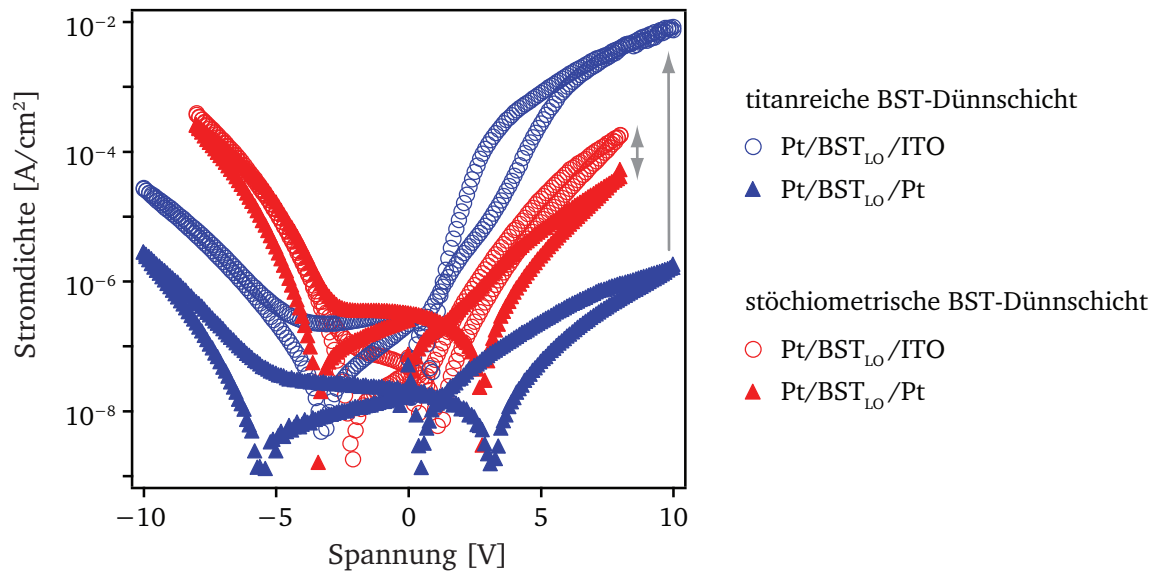


Abbildung 6.5: Auftragung der jU -Kennlinien für $\text{Pt}/\text{BST}_{\text{LO}}/\text{Elektrode}$ -Systeme mit der Unterscheidung nach titanreicher oder stöchiometrischer Zusammensetzung und der oberen Elektrode (ITO oder Platin). Die Ergebnisse stimmen gut mit den mit XPS bestimmten Bandanpassungen überein. Hierbei wurde für die stöchiometrische BST/ITO -Grenzfläche eine Elektronenbarriere von $\varphi_{\text{B}} \geq 0,3 \text{ eV}$ und für die titanreiche BST/ITO -Grenzfläche von $\varphi_{\text{B}} \leq 0,1 \text{ eV}$ ermittelt.

dem Einfluss der Grenzfläche und somit der Barriere für die Elektronen am oberen Kontakt von $\varphi_{\text{B}} \leq 0,1 \text{ eV}$ für ITO und $\varphi_{\text{B}} \approx 0,5 \text{ eV}$ für Platin [80] zugeordnet werden.

Das $\text{Pt}/\text{BST}_{\text{LO}}/\text{ITO}$ -System mit stöchiometrischer BST -Dünnschicht weist im Vergleich zum System mit titanreicher BST -Dünnschicht eine um mindestens eine Größenordnung kleinere Stromdichte auf. Somit bestätigen diese Messungen die mit XPS ermittelte Bandanpassung mit einer Elektronenbarriere von $\varphi_{\text{B}} \geq 0,3 \text{ eV}$. Es kann davon ausgegangen werden, dass für dieses System die Injektion von Ladungsträgern nicht ausreicht, um einen reinen raumladungsbegrenzten Strom zu erhalten. Somit kann der vordergründige Ansatz, die Transporteigenschaften von BST -Dünnschichten beider Zusammensetzungen mit Hilfe von raumladungslimitierten Strömen zu charakterisieren, nicht verfolgt werden. Weiterhin wird bei der Betrachtung der stöchiometrischen BST -Dünnschichten mit ITO und Platin als obere Elektrode deutlich, dass der injizierende Charakter der BST/ITO -Grenzfläche gänzlich unterdrückt wird, da der Verlauf der jU -Kennlinie unabhängig vom oberen Elektrodenmaterial wird. Dies wird daran erkannt, dass beide Systeme ähnliche Stromdichten aufweisen. Da die Volumeneigenschaften von BST -Dünnschichten mit einer stöchiometrischen Zusammensetzung nicht erfasst werden können, ohne die sperrenden Eigenschaften der Grenzfläche vollständig zu vermeiden, wird in dieser Arbeit die elektrische und dielektrische Charakterisierung von Schichten dieser Zusammensetzung nicht weiter verfolgt.

Der hier gezeigte Vergleich konnte nicht für BST_{HI} -Dünnschichten durchgeführt werden, da die entsprechenden Targets aufgrund der Problematik der Verunreinigung mit Indium (siehe Kapitel 4.1) nicht mehr zur Verfügung standen, als die Relevanz einer solchen Gegenüberstellung erkannt wurde.

6.2.2 Typische jU-Charakteristik von Pt/BST/ITO-Systemen mit titanreicher Zusammensetzung

Nachdem aufgezeigt wurde, dass eine ausreichende Injektion von Ladungsträgern in eine BST-Dünnschicht, die mit einer ITO-Elektrode kontaktiert wird, nur für BST mit titanreicher Zusammensetzung möglich ist, soll nun im Detail auf die phänomenologische Beschreibung der jU-Kennlinien dieses Pt/BST/ITO-Systems eingegangen werden. Es wird ein raumladungsbegrenzter Strom erwartet, der im Idealfall bei doppellogarithmischer Auftragung von Stromdichte und Spannung durch eine Gerade mit der Steigung 2 charakterisiert ist (siehe Kapitel 2.4.3). Als repräsentativ wird ein Pt/BST_{HI}/ITO-System mit einer BST-Schichtdicke von 350 nm ausgewählt. Die zugehörige jU-Kennlinie bei Injektion über die ITO-Elektrode ist in Abbildung 6.6 links dargestellt.

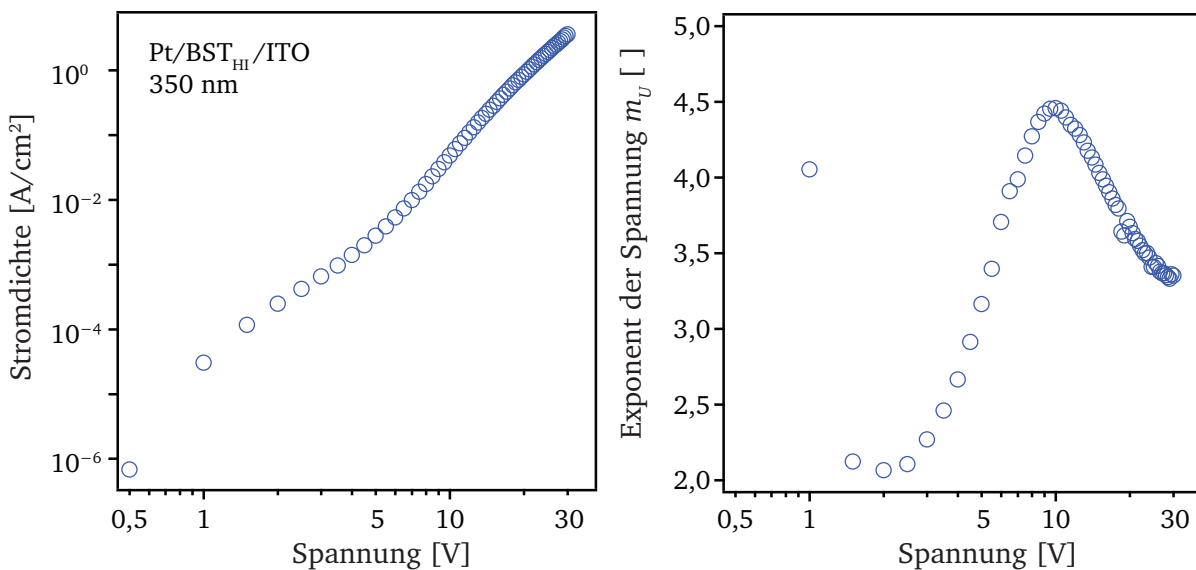


Abbildung 6.6: Links: jU-Kennlinie eines Pt/BST_{HI}/ITO-Systems mit einer BST-Schichtdicke von 350 nm. Rechts: Auftragung des Exponenten der Spannung m_U , mit dem die Spannungsabhängigkeit in die Stromdichte eingeht. Hierbei wird deutlich, dass m_U spannungsabhängig ist und ein Maximum ausbildet.

Schon bei Betrachtung der jU-Kennlinie wird deutlich, dass das ideale Verhalten raumladungsbegrenzter Ströme bei doppellogarithmischer Auftragung mit einer konstanten Steigung von 2 nicht erhalten wird, da die Messung eine eindeutige Wellenform aufweist und somit die Steigung nicht konstant ist. Diese Erkenntnis ist sehr bedeutend für die folgende Auswertung der jU-Kennlinien von Pt/BST/ITO-Systemen, da hierdurch deutlich wird, dass die in der Literatur genutzten empirischen Formeln, die von einem konstanten Exponenten der Spannung ausgehen, nicht genutzt werden können (siehe Kapitel 2.4.3). Somit muss eine alternative Beschreibung gefunden werden. Hierfür hat sich als sehr hilfreich erwiesen, die Steigung bei doppellogarithmischer Auftragung genauer zu betrachten, da diese nicht eindeutig anhand von jU-Kennlinien erkennbar ist. Dieser Steigung entsprechend wird in dieser Arbeit der Exponent der Spannung m_U eingeführt, welcher an der in Kapitel 2.4.3 angegebenen empirischen Formel 2-68 orientiert und mit dieser in Gleichung 6-2 korreliert ist.

$$j \propto \mu \frac{U^{n+1}}{d^{2n+1}} = \mu \frac{U^{m_U}}{d^{m_d}} \quad \text{mit } n \geq 1 \text{ und } m_U \geq 2 \quad (6-2)$$

Zusätzlich kann über Gleichung 6-2 der Exponent der Schichtdicke m_d eingeführt werden. Die Exponenten können über die Ableitung der Stromdichte j nach der Spannung U bzw. der Schichtdicke d bestimmt werden¹. Somit gilt für den Exponenten der Spannung Gleichung 6-3.

$$m_U = \partial(\ln j)/\partial(\ln U) \quad (6-3)$$

Der Exponent m_U ist für das Pt/BST_{HI}/ITO-System in Abbildung 6.6 rechts in Abhängigkeit der Spannung dargestellt. Dieser ist durch die Ausbildung eines Maximums charakterisiert. Diese Auftragungsweise und somit auch die Form von m_U wird in der Literatur nicht beschrieben, sodass keine direkten Vergleiche angeführt werden können. Allerdings lassen die in der Literatur verfügbaren Veröffentlichungen, die sich auf BST-Dünnschichten mit injizierender Elektrode beziehen, einen ähnlichen Schluss zu. Als Elektrodenmaterialien wurden hierbei Yttrium-Barium-Kupferoxid (YBCO) [255–257], Gold [258], SrTiO₃:Nb [143] und Iridium [253, 258] genutzt. Wang [143] beispielsweise ermittelt die Steigung der jU -Kennlinie in doppellogarithmischer Auftragung über das Anlegen dreier Geraden. Die ermittelten Steigungen reichen mit ansteigender Spannung von 0,5 über 9,2 zu 2,4. Somit ist auch bei dieser Messung von einem Maximum von m_U auszugehen, wobei das Maximum deutlich höher liegt als im Fall des hier gezeigten Pt/BST/ITO-Systems mit $m_U \leq 4,5$. Die gleiche Methode wird auch von Chen [258] genutzt. Bei dem untersuchten Pt/BST/Ir-System weisen die drei an die Messung angepassten Geraden Steigungen von 1,5 und 6,1 sowie 3,8 auf, sodass auch in diesem Fall ein Maximum in m_U resultiert.

Für das Auftreten eines Maximums in m_U der hier betrachteten BST-Systeme kann eine plausible Erklärung erarbeitet werden, wenn die numerische Simulation von jU -Kennlinien miteinbezogen wird. Da diese Simulationen erst in Kapitel 8, nachdem alle hierfür relevanten Eigenschaften von BST-Dünnschichten vorgestellt wurden, behandelt werden, sollen hier nur einige mögliche Gründe vorweggenommen werden. Für ein Absinken von m_U mit ansteigender Spannung können das Füllen von Fallenzuständen, eine unzureichende Anzahl injizierter Ladungsträger und das Absinken der Permittivität mit steigendem Feld, welches eine der herausragenden Eigenschaften von BST ist, aufgeführt werden. Die Gründe zum Anstieg von m_U mit steigender Spannung sind komplex und wechselwirken miteinander, weshalb hierfür auf die Beschreibungen der numerischen Simulationen in Kapitel 8 verwiesen wird.

Abschließend soll noch einmal darauf hingewiesen werden, dass die Bestimmung von m_U die phänomenologische Auswertung von jU -Kennlinien deutlich vereinfacht, da hierdurch kleinere Änderungen im Verlauf hervorgehoben werden können. Die Vorzüge, die durch Einführung von m_U auftreten, werden jedoch erst richtig deutlich, wenn Simulationen mit Messdaten verglichen werden. Diese weitere Betrachtungsmöglichkeit kann entscheidend sein, um festzustellen, ob eine erhaltene Simulation mit der Messung in ausreichendem Maße übereinstimmt.

¹ In dieser Arbeit wird m_U über die numerische Ableitung der jU -Kennlinie mit einem Fehler vierter Ordnung nach Gleichung 3-7 berechnet.

6.2.3 Einfluss des Targetmaterials auf jU-Kennlinien von Pt/BST/Pt- und Pt/BST/ITO-Systemen

Bereits in Abschnitt 5.1 wurde deutlich, dass die in dieser Arbeit verwendeten BST-Targets mit nomineller Zusammensetzung $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ merkliche Unterschiede aufweisen. Diese lassen sich in die Kategorie BST_{HI} mit einem Abstand von Valenzbandmaximum zu Fermi-niveau im Bereich von 2,5 eV bis 2,9 eV, BST_{LO} mit einem Abstand von 2,2 eV bis 2,5 eV und BST:Fe mit einem Abstand von 2,1 eV bis 2,6 eV einteilen. Die Schichten unter Verwendung des BST-Targets BST_{LO} sind somit weniger n-dotiert bzw. stärker Akzeptor-dotiert als eine BST_{HI} -Dünnschicht, welches nach SIMS-Messungen vermutlich durch eine höhere Fremdatomkonzentration von Elementen wie Eisen, Mangan oder Aluminium bedingt ist. Für eine BST:Fe -Dünnschicht kann eine zu BST_{LO} -Dünnschichten vergleichbare Charakteristik erwartet werden.

Zum Vergleich der elektrischen Eigenschaften von BST_{HI} -, BST_{LO} - und BST:Fe -Dünnschichten ist in Abbildung 6.7 eine Auswahl von jU-Kennlinien mit Schichten dieser Targetmaterialien dargestellt. Die Beschreibung wird jeweils an einem Pt/BST/ITO- und einem Pt/BST/Pt-System durchgeführt. Es wird ausschließlich der Spannungsbereich, der eine Injektion über die obere Elektrode beschreibt, diskutiert. Die BST-Schichtdicke der unterschiedlichen Proben variiert im Bereich von 240 nm bis 300 nm.

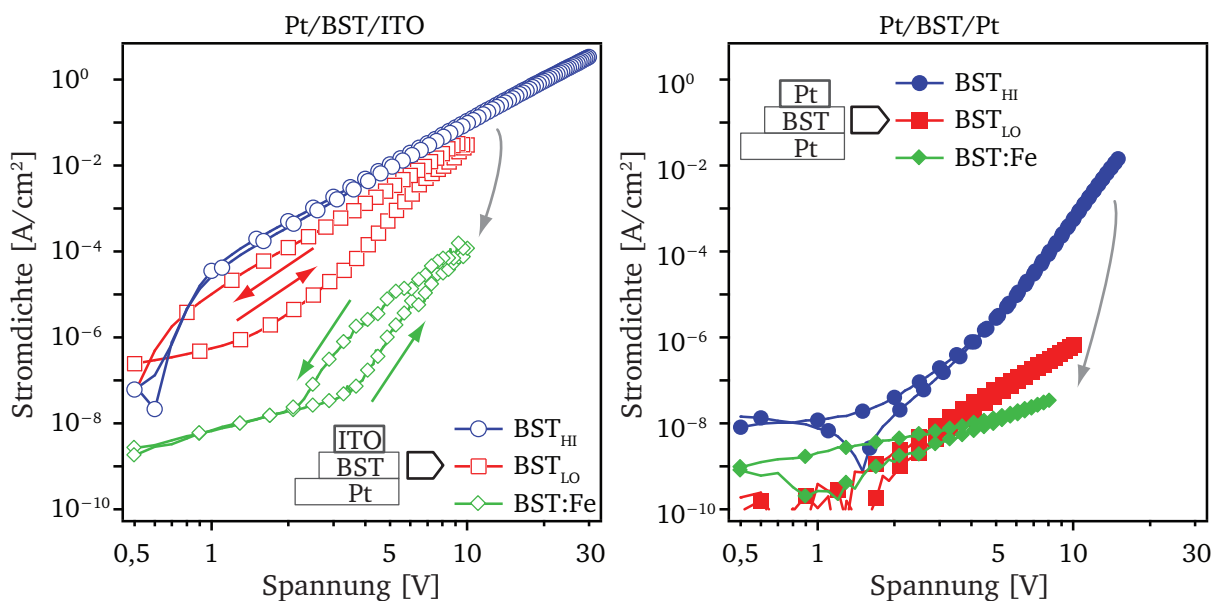


Abbildung 6.7: Links: Auftragung des Stromdichte-/Spannungsverlaufs für Pt/BST/ITO-Systeme, die mit einem BST_{HI} -, BST_{LO} - oder BST:Fe -Target abgeschieden wurden. Die Pfeile geben die Richtung der Spannungserhöhung und -absenkung an. Rechts: jU-Kennlinien von Pt/BST/Pt-Systemen, die ebenfalls mit den Targets BST_{HI} , BST_{LO} und BST:Fe abgeschieden wurden. Die Pt/BST_{HI}/Pt-, Pt/BST_{HI}/ITO- und Pt/BST_{LO}/ITO-Systeme wurden mit einer Haltezeit von 1 s gemessen, während für die Pt/BST_{LO}/Pt-, Pt/BST:Fe/Pt- und Pt/BST:Fe/ITO-Systeme eine Haltezeit von 100 s je Spannungsschritt genutzt wurde. Mit stärkerer Akzeptor-Dotierung der BST-Dünnschicht wird ein Absinken der Spannung beobachtet, bei der ein elektrischer Durchbruch auftritt. Dies lässt sich anhand der Betrachtung der Driftstrom-Gleichung (Gleichung 8-5) erklären, da mit sinkender Dichte freier Ladungsträger das elektrische Feld innerhalb der BST-Dünnschicht zum Erreichen derselben Stromdichte stärker ansteigen muss.

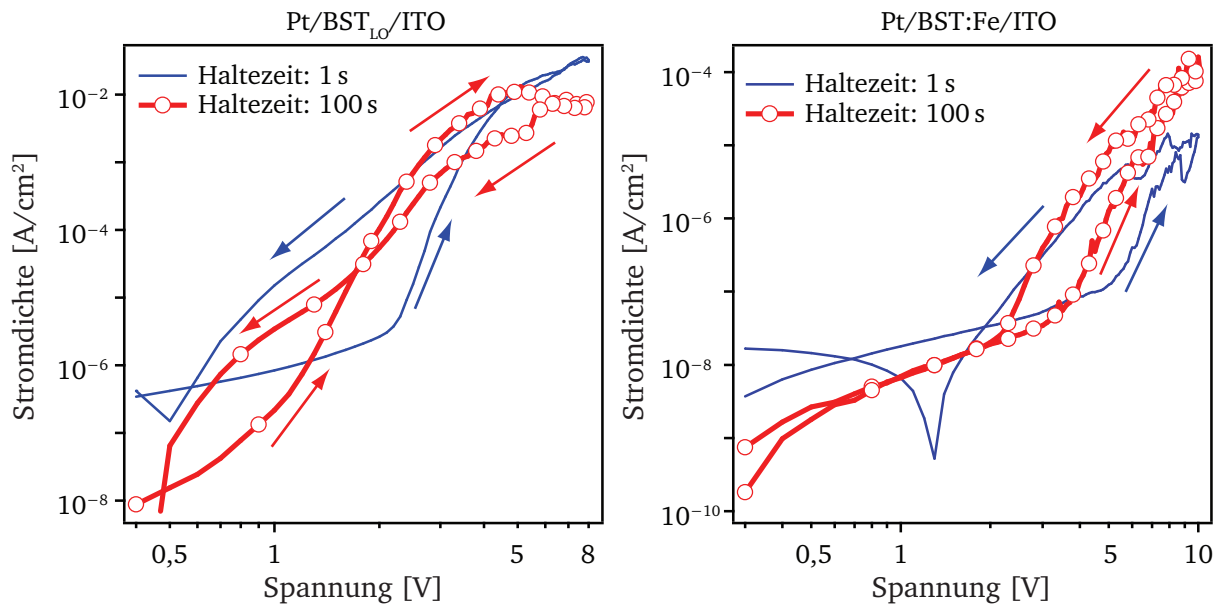


Abbildung 6.8: jU-Kennlinien eines Pt/BST_{LO}/ITO-Systems (links) und eines Pt/BST:Fe/ITO-Systems (rechts) bei Injektion über den BST/ITO-Kontakt für eine Haltezeit von jeweils 1 s und 100 s.

Bei beiden Elektrodenmaterialien ist zu erkennen, dass bei gleicher Spannung die Stromdichte der jeweiligen Systeme in der Reihenfolge der Targets BST_{HI}, BST_{LO} und BST:Fe abfällt. Die Schichten mit einem niedriger positionierten Ferminiveau zeigen folglich eine geringere Stromdichte, was auf die geringere Leitfähigkeit des BST-Volumens zurückgeführt wird. In Bezug auf die Pt/BST/ITO-Systeme kann eine veränderte Injektionsbarriere als Ursache für die Absenkung der Stromdichte ausgeschlossen werden, da die Barriere unverändert bei $\varphi_B \leq 0,1$ eV liegt. Dies konnte anhand der Bandanpassung von BST_{HI}/ITO und BST_{LO}/ITO mittels Grenzflächenexperimenten gezeigt werden, die in Kapitel 5.2 beschrieben wurden. Einen weiteren Hinweis auf eine unveränderte Elektronenbarriere am BST/ITO-Kontakt liefert die hohe Stromdichte des Pt/BST_{LO}/ITO-Systems bei abfallenden Spannungen, die auf dem Rückweg der Spannungsmessung erhalten werden. Der Rückweg wird anhand des Pfeils in Richtung sinkender Spannungen in Abbildung 6.7 links angezeigt. Die Höhe des Leckstroms kann somit ausschließlich als eine direkte Folge der zugrunde liegenden Fremdatomkonzentrationen der verschiedenen Targets gesehen werden, die in Kapitel 5.1 vorgestellt wurden.

Die Fremdatomkonzentration scheint auch einen Einfluss auf den Verlauf der jU-Kennlinie im Fall einer verstärkten Elektroneninjektion, also beim BST/ITO-Kontakt, auszuüben. Ausschließlich für das Pt/BST_{HI}/ITO-System ist die Stromdichte bei einer bestimmten Spannung stets wegunabhängig und somit unabhängig davon, ob ein bestimmter Spannungswert von einem höheren oder niedrigeren Spannungswert angesteuert wird. Dagegen zeigen die jU-Kennlinien der BST_{LO}- und BST:Fe-Systeme eine Hysterese. Zur Verdeutlichung des Hystereseverhaltens sind in Abbildung 6.8 die jU-Kennlinien eines Pt/BST_{LO}/ITO- und eines Pt/BST:Fe/ITO-Systems mit einer Haltezeit von jeweils 1 s und 100 s abgebildet.

Für beide Systeme erreicht die Stromdichte in Vorwärtsrichtung (Erhöhung der Spannung) deutlich geringere Werte als auf dem anschließenden Rückweg. Dieses Verhalten ist reversibel, wie weiter unten mit Abbildung 6.10 gezeigt werden soll. Da sich nach Abbildung 6.7 rechts die jU-Kennlinien

von Pt/BST_{LO}/ITO und Pt/BST_{HI}/ITO auf dem Rückweg im Verlauf gleichen, lässt dies darauf schließen, dass sich die BST_{LO}-Schicht nach Anlegen einer bestimmten Feldstärke und ausreichender Zeit elektrisch quasi wie eine BST_{HI}-Schicht verhält. Verantwortlich für dieses Verhalten könnten Fallenzustände in BST_{LO}- und BST:Fe-Dünnschichten sein, die zunächst gefüllt werden müssen. Es ist anzunehmen, dass diese Fallen auf dem Rückweg schon in einem höheren Maße gefüllt sind und sich daraus eine weitaus höhere Stromdichte bei gleicher Spannung ergibt. Um zu klären, ob auf dem Rückweg ein elektrischer Gleichgewichtszustand der BST-Schichten eintritt, sind in Abbildung 6.8 die jU-Kennlinien für Haltezeiten eines Spannungsschrittes von 1 s und 100 s verglichen. Es wird deutlich, dass auch nach einer relativ langen Wartezeit das Hystereseverhalten nicht ausreichend reduziert werden kann. Jedoch nähern sich die Verläufe von Hin- und Rückweg an. Folglich lassen diese Messungen darauf schließen, dass BST_{LO}- und BST:Fe-Dünnschichten aufgrund des verwendeten Targetmaterials eine erhöhte Fallendichte und möglicherweise veränderte Fallenverteilung im Vergleich zu BST_{HI} aufweisen. Der Einfluss von Fallen auf die jU-Charakteristik wird mit Beschreibungen der numerischen Simulationen in Kapitel 8 im Detail behandelt.

Weiterhin wurde beobachtet, dass der elektrische Durchbruch und damit die irreversible Zerstörung der isolierenden Eigenschaften von BST für BST_{LO}- und BST:Fe-Dünnschichten bei geringeren Spannungen auftritt, als dies für BST_{HI}-Systeme der Fall ist. Dies lässt auf eine veränderte Feldverteilung innerhalb des Dielektrikums schließen. Im Einklang mit der These einer erhöhten Fallendichte für Pt/BST_{LO}/ITO- und Pt/BST:Fe/ITO-Systeme kann somit von einer erhöhten Feldstärke zum Aufbringen einer bestimmten Stromdichte ausgegangen werden, da eine größere Anzahl von Ladungsträgern in Fallenzuständen gefangen sind. Die Argumentation einer veränderten Feldverteilung gilt auch beim Vergleich der Injektion über ITO oder Platin. Hierbei kann vermutlich bei Injektion über den BST/ITO-Kontakt eine höhere Spannung angelegt werden, da im Bereich des Kontaktes aufgrund des raumladungsbegrenzten Stromes ein verschwindend geringes elektrisches Feld herrscht.

Bezüglich der Fallendichte und -verteilung ist der Einfluss der Dotierung ausschlaggebend. Die in Abschnitt 5.1 vorgestellten SIMS-Messungen zeigten hierbei, dass die Dotierkonzentration von Ca, Fe, Na, Al, Zr und Mn in BST_{HI}- im Vergleich zu BST_{LO}-Dünnschichten durchaus unterschiedlich ist. Welches dieser Elemente für die Absenkung der Stromdichte verantwortlich sein könnte, ist jedoch nicht geklärt. Da Aluminium [148], Mangan [137, 149] und Eisen [137–141] in BST als Akzeptoren wirken und diese in BST_{LO} eine relativ zu BST_{HI} erhöhte Konzentration aufweisen, könnten diese Elemente eine tragende Rolle für das unterschiedliche elektrische Verhalten der BST-Schichten spielen. Als Beispiel für eine Absenkung der Leckströme mit Hilfe von Dotierung der BST-Schicht sollen Experimente von Wang [143] herangezogen werden. Die Messungen wurden hierbei an einem STO/Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO₃/Pt-System durchgeführt, wobei die STO-Elektrode durch Niob-Dotierung leitfähig war. Die Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO₃-Schicht wurde mit einem Kobaltgehalt von 0 bis 1 % dotiert. Hierbei wurde eine Reduktion der Leckströme mit steigendem Kobaltgehalt erreicht. Außerdem wird daraus deutlich, dass schon Dotierkonzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze von XPS einen starken Einfluss auf die jU-Charakteristik liefern können und somit XPS als einzige Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung nicht ausreicht. SIMS liefert hierbei zumindest qualitative Informationen.

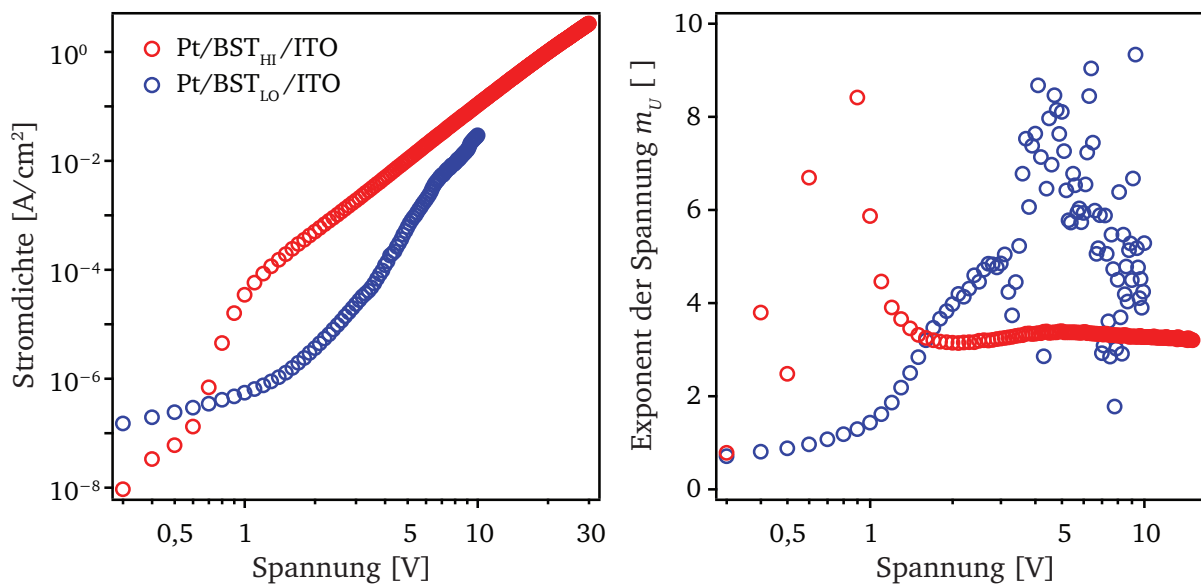


Abbildung 6.9: Auftragung der j_U -Kennlinie und entsprechender Verlauf des Exponenten der Spannung m_U für das jeweilige Pt/BST/ITO-System, abgeschieden mit den Targets BST_{HI} bzw. BST_{LO}. In diesem Fall ist nur die Vorwärtsrichtung (Anstieg der Spannung mit jedem Schritt) dargestellt. Während die j_U -Charakteristik des Pt/BST_{HI}/ITO-Systems unter Gleichgewichtsbedingungen aufgenommen werden konnte, ist dies für das Pt/BST_{LO}/ITO-System nicht der Fall.

In Abbildung 6.9 ist neben der j_U -Kennlinie (links) auch die Auftragung des Exponenten der Spannung m_U (rechts) für ein Pt/BST_{HI}/ITO- und ein Pt/BST_{LO}/ITO-System dargestellt. Während für das Pt/BST_{HI}/ITO-System der Verlauf von m_U sehr glatt erscheint, schwankt dieser für das Pt/BST_{LO}/ITO-System ab einer bestimmten Spannung stark. Diese un stetige Zunahme der Stromdichte mit der Spannung könnte ein Resultat des Füllungsprozesses der Fallenzustände sein und führt zu einer Schwankung von m_U von mehreren 100 %, sodass kein eindeutiger Verlauf erkennbar ist. Ein vergleichbares Resultat liefert die Betrachtung von m_U für Pt/BST:Fe/ITO-Systeme, was aus Abbildung 6.8 deutlich hervorgeht.

Aufgrund des sehr unregelmäßigen Verlaufs der j_U -Kennlinien der Systeme Pt/BST_{LO}/ITO und Pt/BST:Fe/ITO im Vergleich zu Pt/BST_{HI}/ITO-Systemen ist auch bei weiter gesteigerter Haltezeit kein glatter Verlauf zu erwarten. Somit eignen sich Systeme mit BST_{LO}- oder BST:Fe-Dünnschichten nicht zum Vergleich mit den später vorgestellten numerischen Simulationen von j_U -Kennlinien, da hierfür ein glatter Verlauf in m_U notwendig ist. Weiterhin muss deutlich herausgestellt werden, dass der in Abbildung 6.9 gezeigte Verlauf von m_U für das Pt/BST_{LO}/ITO-System in keinem Spannungsbereich das Resultat eines Stromflusses unter Gleichgewichtsbedingungen darstellt, sodass auch der relativ glatte Verlauf unterhalb von 3 V nicht repräsentativ ist.

Bei Verwendung von Kontakten mit einer größeren Elektrodenfläche (300 μm Durchmesser) scheinen die angesprochenen Schwankungen eines Pt/BST_{LO}/ITO-Systems nicht so ausgeprägt oder nicht vorhanden, wie in Abbildung 6.10 erkennbar ist. Vermutlich erfolgt hierbei eine homogenere Ladungsträgerinjektion in die BST-Dünnschicht. Um aufzuzeigen, dass die Fallenzustände noch für eine gewisse Zeit gefüllt sind, wurden zeitlich direkt aneinander anschließende Messungen im positiven Spannungsbereich, also bei Injektion über den ITO-Kontakt, durchgeführt. Die j_U -Kennlinien

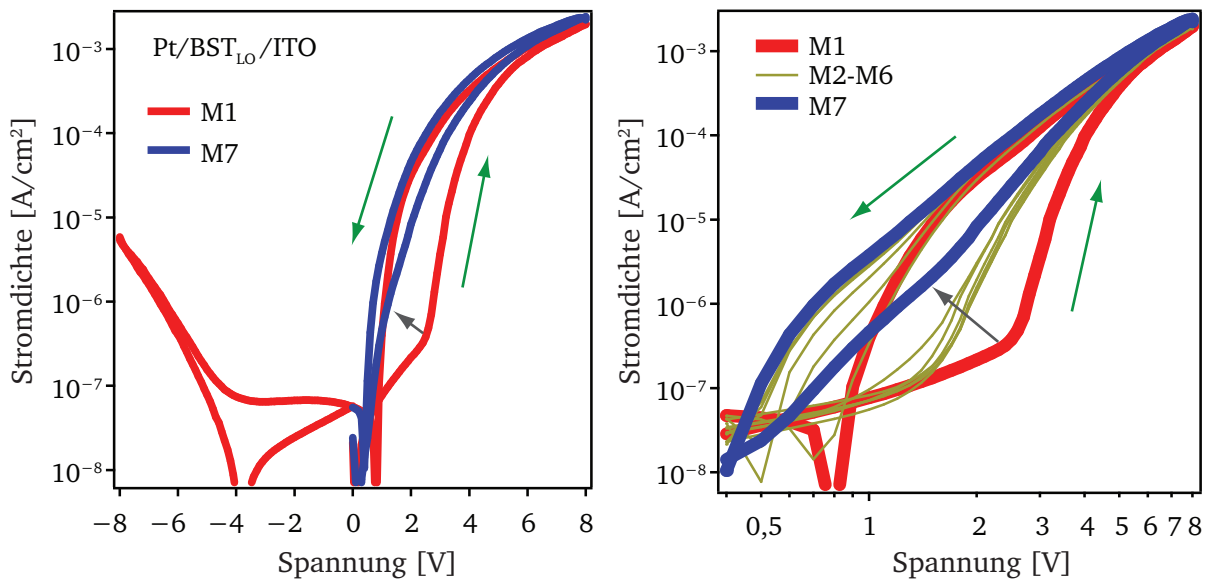


Abbildung 6.10: Auftragung des Strom-/Spannungsverlaufs für ein Pt/BST₁₀/ITO-System. Diese Messungen wurden mit einem Durchmesser der oberen Elektrode von 300 μm durchgeführt. Die Messungen sind zeitlich direkt aneinander anschließend aufgenommen worden, wobei die Messung M1 für positive und negative Spannungen durchgeführt wurde und mit der letzten Messung (M7) links dargestellt ist. Für die Messungen M2 bis M7 wurde nur der positive Spannungsbereich untersucht, welcher rechts in doppellogarithmischer Auftragung dargestellt ist.

sind in Abbildung 6.10 rechts in doppellogarithmischer Auftragung dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich mit fortlaufender Messung der Injektionsansatz zu geringeren Spannungen verschiebt und die Stromdichte ansteigt. Die Stromdichte bei Erhöhung der Spannung passt sich somit zunehmend der Stromdichte beim Absenken der Spannung auf dem Rückweg an, erreicht diesen Wert aber nicht. Somit ist dieses Ergebnis vergleichbar mit den Messungen an Pt/BST/ITO-Systemen mit längerer Haltezeit, die in Abbildung 6.9 gezeigt wurden. Zudem zeigt dieses Ergebnis, dass auch die Vergrößerung der Elektrodenfläche keine jU -Kennlinien von Pt/BST₁₀/ITO-Systemen unter Gleichgewichtsbedingung hervorbringt, die zum Vergleich mit numerischen Simulationen herangezogen werden könnten.

6.3 Übersicht weiterer Materialien als injizierende obere Elektrode

Dieser Abschnitt soll einen Überblick über die elektrische Charakteristik der in dieser Arbeit neben Platin und ITO als obere Elektrode verwendeten Materialien liefern. Diese Untersuchungen wurden in der ersten Phase dieser Arbeit durchgeführt, um das optimale Elektrodenmaterial zur Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften eines Pt/BST/Elektrode-Systems mit einer injizierenden oberen Elektrode zu identifizieren. Die Diskussion wird jedoch erst im Anschluss an die Vorstellung des elektrischen Verhaltens von Pt/BST/Pt- und Pt/BST/ITO-Systemen geführt, um auf das zuvor aufgebaute ausreichende Verständnis des Einflusses der BST-Dünnschichteigenschaften auf das elektrische Verhalten entsprechender Bauteile zurückgreifen zu können.

Als Elektrodenmaterial für den oberen Kontakt wurden neben Platin und ITO die Materialien Tantal, SnO₂:Sb, Niob und Rutheniumoxid erprobt. Die diesbezüglichen jU -Kennlinien sind in Abbildung

Tabelle 6.1: Angabe der Spanne des Exponenten der Spannung m_U für die betrachteten Elektrodenmaterialien, die mit BST einen injizierenden Kontakt bilden. Dabei wird zwischen dem jeweiligen Target, mit dem die BST-Dünnschicht abgeschieden wurde, unterschieden.

Elektrodenmaterial	ITO	Tantal	Ta/Pt	SnO ₂ :Sb	Niob
Exponent m_U (BST _{HI})	3–4	4–6	2–8	4–6	–
Exponent m_U (BST _{LO})	1–9	–	–	–	4–12

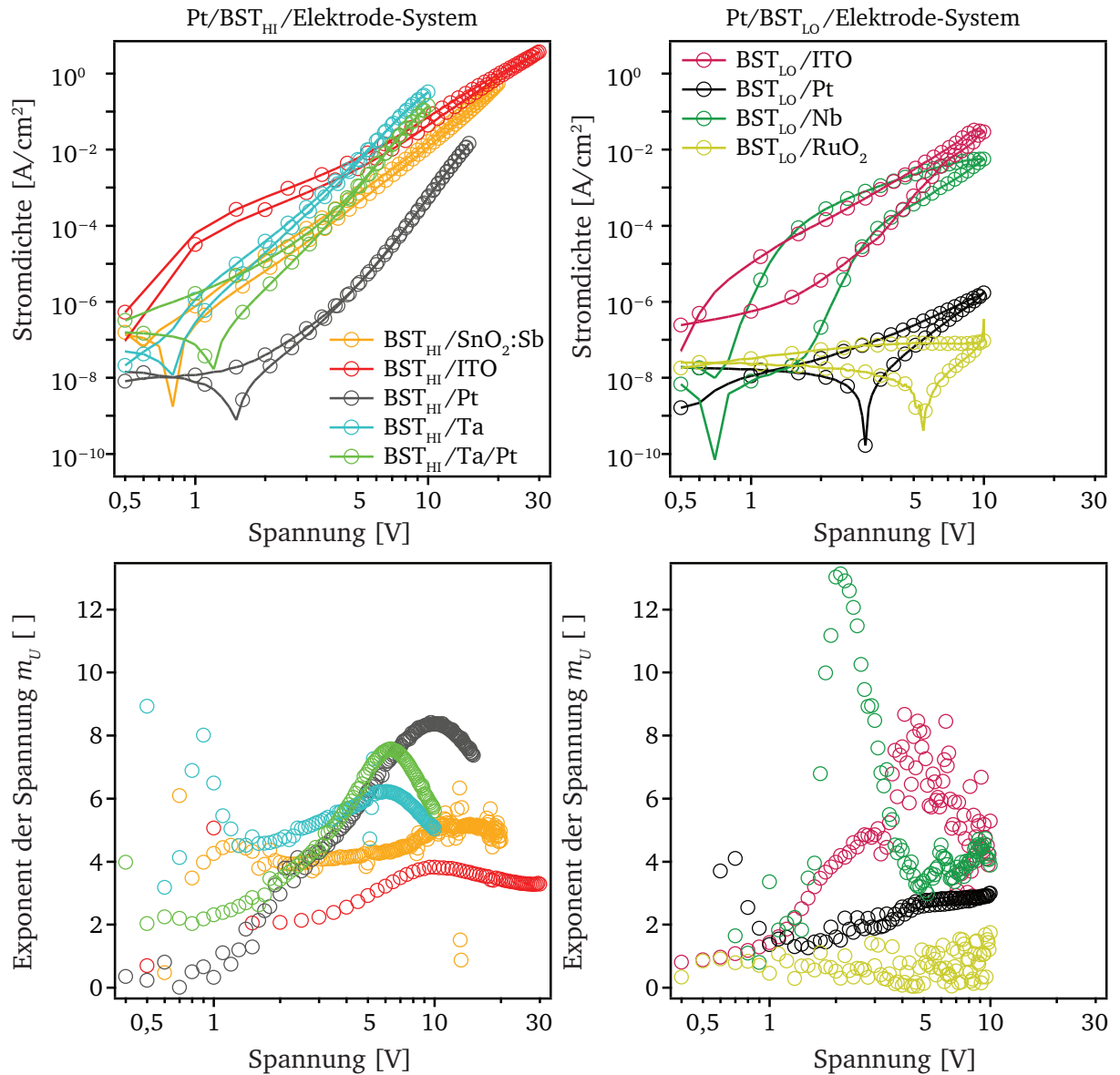


Abbildung 6.11: Übersicht der jU -Kennlinien mit verschiedenen Elektrodenmaterialien für den oberen Kontakt, deren Einfluss bei positiven Spannungen deutlich wird. Die Elektrodenmaterialien ITO, SnO₂:Sb, Tantal und Niob zeigen hohe Stromdichten und somit ein injizierendes Verhalten auf. Die Kontaktbildung von BST zu Platin und RuO₂ weist hingegen einen sperrenden Charakter auf. Nach den Erkenntnissen aus Kapitel 6.2.3 müssen BST_{HI}- und BST_{LO}-Dünnschichtsysteme getrennt betrachtet werden. In beiden Fällen weist ITO im Vergleich zu den anderen Elektrodenmaterialien jeweils die besten Injektionseigenschaften auf. Der Exponent der Spannung m_U wurde über die numerische Ableitung der jU -Kennlinie erhalten. Die Pt/BST_{HI}/Elektrode-Systeme weisen einen homogenen Verlauf von m_U auf, während m_U für die Pt/BST_{LO}/Elektrode-Systeme deutlich stärker schwankt.

6.11 in doppellogarithmischer Auftragung bei Injektion über die obere Elektrode aufgetragen. Weiterhin ist in Abbildung 6.11 unten der für diese jU -Kennlinien bei ansteigender Spannung ermittelte Verlauf von m_U dargestellt. In Tabelle 6.1 ist zusätzlich die erhaltene Spanne von m_U , die über die numerische Ableitung der jU -Kennlinie $\partial(\ln j)/\partial(\ln U)$ bestimmt wurde, für das jeweilige injizierende Elektrodenmaterial angegeben. Betrachtet werden ausschließlich titanreiche BST-Dünnschichten, da deren Grenzfläche zu ITO eine vernachlässigbare Elektronenbarriere und somit einen Ohm'schen Kontakt zur Folge hat. Tantal wurde hierbei sowohl als 200 nm dicke Tantal-Schicht, als auch als 3 nm dünne Schicht zwischen BST und Platin untersucht.

Die in Abbildung 6.11 gezeigten jU -Kennlinien sind aufgrund der in Kapitel 6.2.3 besprochenen Einflüsse des Targetmaterials in Pt/BST_{HI}/Elektrode- (links) und Pt/BST_{LO}/Elektrode- (rechts) Systeme aufgeteilt. Die wesentlichen Unterschiede durch Verwendung von BST_{LO}- anstelle von BST_{HI}-Dünnschichten werden auch hier deutlich. Am Beispiel des Pt/BST_{LO}/Nb-Systems wird die höhere Injektionsschwelle und Ausbildung einer Hysterese für BST_{LO}-Dünnschichten ersichtlich. Bei Betrachtung von Platin also obere Elektrode ist die geringere Stromdichte bei definierter Spannung, die für eine BST_{LO}-Dünnschicht resultiert, erkennbar. Im Vergleich zu ITO als oberes Elektrodenmaterial wird zudem deutlich, dass die elektrische Durchbruchfeldstärke bei geringeren Spannungen erreicht wird.

Die Elektrodenmaterialien lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Zu den Materialien mit injizierenden Grenzflächeneigenschaften zählen ITO, SnO₂:Sb, Tantal und Niob. Die Stromdichte liegt in diesen Fällen bei der jeweiligen Spannung zwei bis drei Größenordnungen höher als bei den Elektrodenmaterialien Platin und Rutheniumoxid, die blockierende Grenzflächeneigenschaften zu BST aufweisen. Das Pt/BST_{HI}/ITO-System sticht bei geringen Spannungen mit einer sehr hohen Stromdichte heraus, sodass für dieses System die Injektionsschwelle kaum erkennbar ist. Dagegen wird eine gewisse Injektionsschwelle für Pt/BST_{LO}/ITO-Systeme deutlich, deren Auftreten in dem verwendeten BST_{LO}-Targetmaterial begründet liegt und bereits über eine erhöhte Fallendichte in diesen Schichten erklärt wurde. Aus diesem Grund fällt die Stromdichte bei geringen Spannungen auf dem Hinweg um bis zu zwei Größenordnungen geringer aus als auf dem Rückweg. Für das Pt/BST_{LO}/Nb-System kann ebenfalls eine charakteristische Hysterese beobachtet werden, sodass davon ausgegangen werden kann, dass sich für alle BST_{LO}-Dünnschichtsysteme mit injizierender Elektrode eine Hysterese ausbildet. Im Vergleich von ITO und Niob zeigt ITO eine deutlich bessere Injektion, weshalb die Untersuchung von Pt/BST/Nb-Systemen nicht weiter verfolgt wurde.

Die Elektrodenmaterialien SnO₂:Sb und Tantal müssen mit dem Pt/BST_{HI}/ITO-System verglichen werden. Hierbei wird wiederum deutlich, dass die Injektionseigenschaften von ITO diejenigen von SnO₂:Sb und Tantal übertreffen, sodass auch diese Materialien sich nicht besser zur Untersuchung von raumladungsbegrenzten Strömen innerhalb von BST-Dünnschichten eignen. Die Betrachtung des Verlaufs von m_U bestärkt die anhand der jU -Kennlinien getroffene Schlussfolgerung, dass ITO die besten Voraussetzungen zur elektrischen Charakterisierung bietet, da mit m_U im Bereich von 3–4 vergleichsweise geringe Werte für das Pt/BST_{HI}/ITO-System beobachtet werden. Dieser Wert kommt somit dem idealen Child'schen Gesetz mit $m_U = 2$ am nächsten. In diesem Zusammenhang sei angemerkt, dass auch für Pt/BST_{HI}/ITO-Systeme höhere Werte von m_U erhalten werden, wenn

die BST-Schichtdicke reduziert wird, was in Kapitel 8.1 behandelt wird. Bedeutsam für die Festlegung auf ITO als injizierendes Elektrodenmaterial ist zudem, dass der Verlauf von m_U mit der Spannung sehr glatt ist, was auf eine homogene Injektion in Abhängigkeit der Spannung hinweist. Es gab somit keinen Anlass, von ITO abzuweichen, welches zu Beginn der Arbeit als injizierendes Elektrodenmaterial ausgewählt wurde. Als Abschluss der Betrachtung injizierender Elektrodenmaterialien soll noch darauf hingewiesen werden, dass das in Kapitel 6.2.2 diskutierte und in Abbildung 6.11 rechts erkennbare Maximum in m_U keine auf das Elektrodenmaterial ITO bezogene Beobachtung ist. Dieses Maximum bildet sich für alle Pt/BST_{HI}/Elektrode-Systeme deutlich aus und ist somit auf Materialeigenschaften von BST zu beziehen.

Für die Elektrodenmaterialien Platin und Rutheniumoxid ist in Abbildung 6.11 ein eindeutig sperrendes Verhalten erkennbar. Die Stromdichte dieser Systeme mit BST_{LO}-Dünnschicht fällt bei 10 V um etwa vier Größenordnungen geringer aus als mit einer injizierenden Elektrode. Das Pt/BST_{HI}/Pt-System weist im Gegensatz hierzu eine zu hohen Spannungen stärker ansteigende Stromdichte auf. Dies lässt auf einen geringeren parallelen Widerstand von BST_{HI}-Schichten schließen, was mit dem höheren Fermi-niveau dieser Schichten korreliert ist. Zudem scheint hier der Bildladungseffekt (siehe Abschnitt 2.4.2) zu einer stärkeren Absenkung der Barriere an der Grenzfläche mit steigendem elektrischen Feld zu führen, wodurch die Injektion gefördert wird. Es ist darauf hinzuweisen, dass die Pt/BST/Pt-Systeme nach der Abscheidung von Platin nicht ausgeheizt wurden. Somit liegt am oberen BST/Pt-Kontakt eine Barrierenhöhe für die Elektronen im Bereich von 0,5 eV [80] vor. Auf den Ausheizzschritt wurde verzichtet, da Pt/BST/Pt als Referenzsystem zu Pt/BST/ITO fungieren soll und ein Ausheizen von ITO in Sauerstoff dessen Leitfähigkeit beeinträchtigen würde.

6.4 Einfluss der Temperatur auf jU-Kennlinien von Pt/BST/ITO-Systemen und Bestimmung der Aktivierungsenergie des Transportprozesses

Über die temperaturabhängige Messung von jU-Kennlinien soll der Einfluss der Temperatur auf den Verlauf der jU-Kennlinie von Pt/BST/ITO-Systemen und somit auch auf den Verlauf des Exponenten der Spannung m_U untersucht werden. Zudem ermöglichen diese Messungen die Bestimmung des Aktivierungsterms E_A für den Stromtransport. Dies liefert wichtige Hinweise auf die Natur des Ladungstransports und soll dazu beitragen, die jU-Charakteristik besser zu verstehen.

Zunächst soll anhand zweier Pt/BST_{HI}/ITO-Systeme mit einer BST-Schichtdicke von 400 nm und 525 nm der Einfluss der Temperatur auf die jU-Kennlinie anhand des Exponenten der Spannung m_U aufgezeigt werden. Hierfür ist in Abbildung 6.12 die jU-Charakteristik des Systems mit einer BST_{HI}-Schichtdicke von 400 nm gezeigt, welche ausschließlich einen Anstieg von m_U mit ansteigender Spannung zeigt. Die Messung wurde im Bereich von 25–113 °C durchgeführt. Es ist eine starke Temperaturabhängigkeit der jU-Kennlinie erkennbar, die sich in einem Anstieg der Stromdichte von etwa vier Größenordnungen äußert. Mit ansteigender Temperatur sinkt der Exponent der Spannung m_U ab und nähert sich dem Idealwert von 2. Die sinkende Spannungsabhängigkeit von m_U mit ansteigender Temperatur deutet darauf hin, dass die zusätzliche thermische Energie den Einfluss von Fallenzuständen auf die jU-Kennlinie senkt. Alternativ zu dieser Vorstellung kann die Änderung in

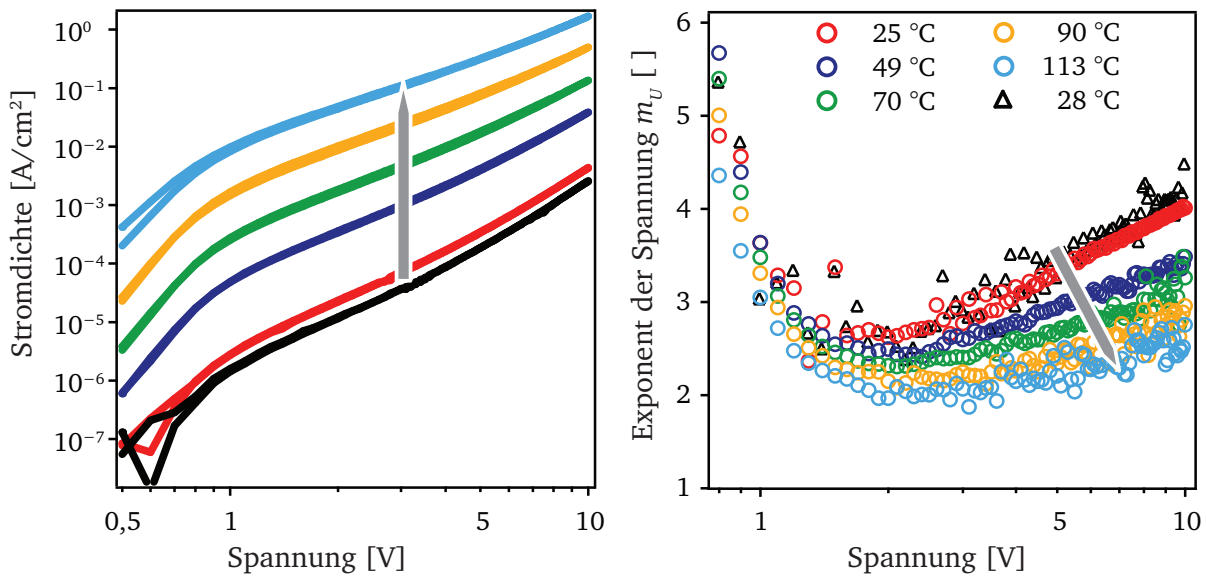


Abbildung 6.12: Links: Temperaturserie von jU-Kennlinien eines Pt/BST_{HI}/ITO-Systems mit einer BST-Schichtdicke von 400 nm bei Injektion über den BST/ITO-Kontakt. Rechts: Verlauf des Exponenten m_U über der Spannung. Mit ansteigender Temperatur sinkt m_U .

m_U auch mit einer Erhöhung der Beweglichkeit der Elektronen innerhalb der BST_{HI}-Dünnschicht mit ansteigender Temperatur erklärt werden. Da jedoch ein Verständnis der Kopplung von Beweglichkeit und m_U erst anhand von numerischen Simulationen von jU-Kennlinien aufgezeigt werden kann, sei für die Darstellung der zugrunde liegenden Theorie auf Kapitel 8 verwiesen.

Der Anstieg der Stromdichte und die Veränderung von m_U mit der Temperatur sind reversibel, da die Probe nach Abkühlen auf Raumtemperatur wieder die ursprüngliche Charakteristik zeigt. Dies ist in Abbildung 6.12 rechts über die Dreiecke im Vergleich zu den Kreisen dargestellt. Folglich können temperaturinduzierte chemische oder strukturelle Veränderungen der BST-Dünnschicht ausgeschlossen werden.

Zudem sind in Abbildung 6.13 die jU-Kennlinien eines Pt/BST_{HI}/ITO-Systems mit einer BST-Schichtdicke von 525 nm für den Temperaturbereich von 25 °C bis 150 °C dargestellt. Hierbei wird ein vergleichbarer Effekt der Temperatur auf die jU-Kennlinie und den Exponenten m_U beobachtet. Im Gegensatz zur Probe mit einer BST-Schichtdicke von 400 nm weist diese Probe jedoch ein Maximum in m_U auf, welches mit ansteigender Temperatur zu höheren Spannungen verschiebt. Allgemein sinkt m_U mit steigender Temperatur, wie es auch in Abbildung 6.12 beobachtet wurde. Dies ist für die minimale und maximale Temperatur durch Anlegen einer Geraden an die jU-Kennlinie m_U angedeutet. Hierbei ergeben sich Werte für m_U von etwa 4,0 bei 25 °C und von etwa 2,2 bei 150 °C. Die Verläufe der jU-Kennlinien zeigen teilweise starke Ausreißer, weshalb auch der Exponent m_U stark schwankt. Die Sprünge in der jU-Charakteristik scheinen aber nicht durch eine temperaturinduzierte Degradation des Materialsystems begründet zu sein, sondern sind auf eine erschwerte Kontaktierung der kleinen Kontakte und thermische Ausdehnung auf der Heizplatte zurückzuführen.

Neben den Auftragungen der jU-Kennlinien und des Exponenten m_U soll die Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A für den Stromtransport innerhalb einer BST-Dünnschicht erfolgen. Hierbei wird

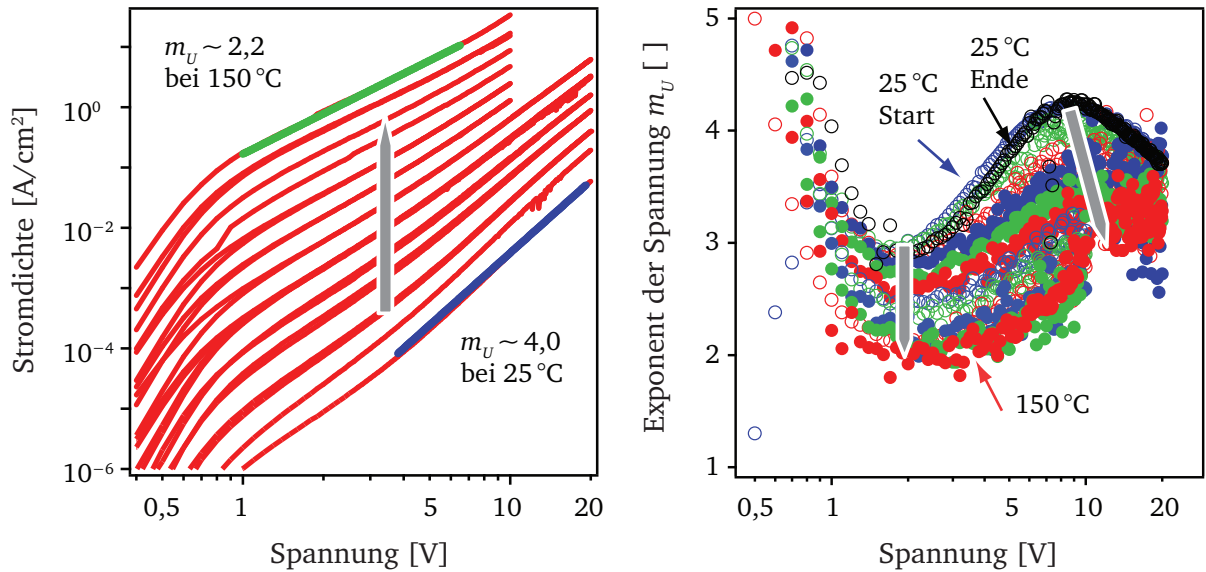


Abbildung 6.13: Links: Temperaturserie von jU -Kennlinien eines Pt/BST_{HI}/ITO-Systems mit einer BST-Schichtdicke von 525 nm bei Injektion über den BST/ITO-Kontakt. Rechts: Verlauf des Exponenten der Spannung m_U . Die Veränderung des Verlaufs von m_U mit steigender Temperatur ist rechts über die zwei Pfeile verdeutlicht.

der Stromtransport nach Gleichung 6-4 als thermisch aktiviert über einen Aktivierungsterm mit dem präexponentiellen Vorfaktor j_0 angenommen.

$$j = j_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (6-4)$$

Für die Bestimmung der Aktivierungsenergie wird der Arrhenius-Plot gewählt, der eine Linearisierung der Exponentialfunktion ermöglicht. Als Auftragung wird die in Gleichung 6-5 angegebene Form von $\ln(j/j^*)$ über der inversen Temperatur genutzt.

$$\ln\left(\frac{j}{j^*}\right) = -\frac{E_A}{k_B} \cdot \frac{1}{T} + \ln\left(\frac{j_0}{j^*}\right) \quad \text{mit der Steigung } b = -\frac{E_A}{k_B} \quad (6-5)$$

Die Einführung von $j^* = 1 \text{ A/cm}^2$ ist notwendig, um die Umformung in eine Geradengleichung durch Logarithmieren unter Berücksichtigung der Einheiten durchzuführen. Über die bestimmte Steigung b kann dann nach Gleichung 6-6 unter Berücksichtigung der Boltzmann-Konstanten k_B die Aktivierungsenergie berechnet werden.

$$E_A = -k_B \cdot b \quad (6-6)$$

Die Arrhenius-Plots für die Pt/BST_{HI}/ITO-Systeme sind in Abbildung 6.14, die für ein Pt/BST_{LO}/ITO-System in Abbildung 6.15 dargestellt. Die Auftragung wurde für verschiedene Spannungswerte angefertigt, um die Spannungsabhängigkeit von m_U in die Bestimmung der Aktivierungsenergie

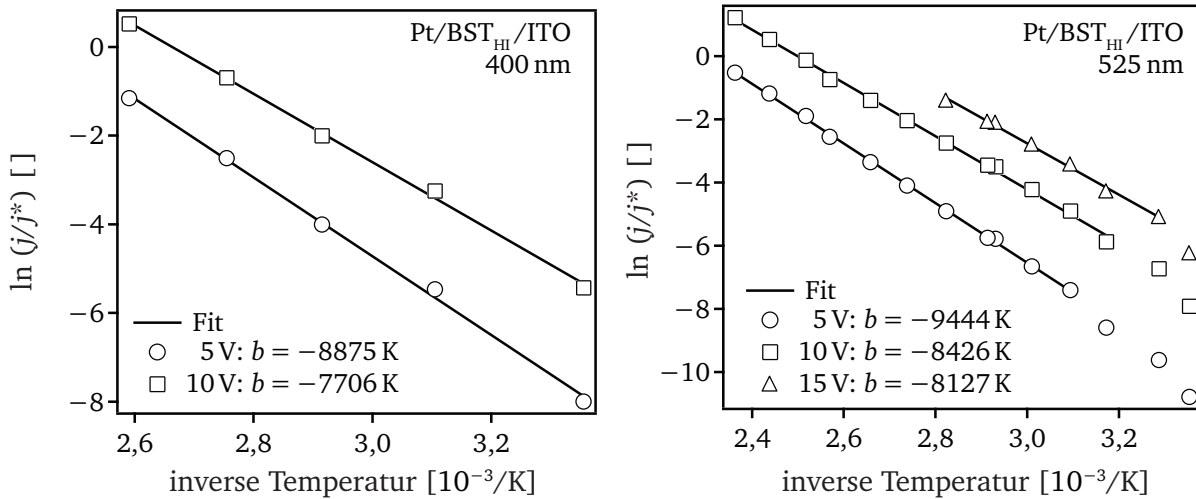


Abbildung 6.14: Links: Arrhenius-Plot eines Pt/BST_{HI}/ITO-Systems mit einer BST-Schichtdicke von 400 nm für 5 V und 10 V. Rechts: Arrhenius-Plot eines Pt/BST_{HI}/ITO-Systems mit einer BST-Schichtdicke von 525 nm für 5 V, 10 V und 15 V. Die über die Steigung b nach Gleichung 6-6 bestimmten Aktivierungsenergien sind in Tabelle 6.2 angegeben.

gie einfließen zu lassen. Für das Pt/BST_{LO}/ITO-System (Abbildung 6.15) und Injektion über den BST/ITO-Kontakt kann der Wert der Stromdichte bei Raumtemperatur nicht in die Bestimmung von E_A einbezogen werden, da hier eine Hysterese auftritt (siehe Kapitel 6.2.3). Jedoch wird diese Hysterese zu ansteigenden Temperaturen reduziert, sodass ab einer Temperatur von 80 °C die Werte der Stromdichte verlässlich abgelesen werden können. Nach Abkühlen des in Abbildung 6.15 gezeigten Systems auf Raumtemperatur bildet sich die Hysterese wieder aus. Diese Messung ist hier jedoch nicht gezeigt. Die so bestimmten Werte für E_A sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Die in Tabelle 6.2 aufgezeigten Werte für die Aktivierungsenergie des Transportprozesses weisen eine klare Tendenz in Abhängigkeit der Spannung auf. Mit steigender Spannung ist stets ein Absinken von E_A verbunden. Dieses Verhalten lässt sich anhand der Entwicklung des spannungsabhängigen Parameters m_U mit steigender Temperatur korrelieren. Da m_U mit steigender Temperatur sinkt, wird auch eine geringere Stromdichte bei höheren Spannungen und Temperaturen erhalten, die zur Absenkung von E_A führt. Für ausreichend hohe Spannungen scheint der ermittelte Wert der Aktivierungsenergie in einem Bereich von 0,65 eV bis 0,72 eV zu liegen, sodass diese Werte als vertrauenswürdig eingestuft werden. Diese Werte, sowie die mit zunehmender Spannung abnehmende Aktivierungsenergie, werden auch mit Hilfe temperaturabhängiger Impedanzmessungen an Pt/BST_{HI}/ITO-Systemen bestätigt, die in Kapitel 7.1 vorgestellt werden.

Die erhaltene Aktivierungsenergie von 0,65–0,72 eV kann auf elektronische Fallenzustände zurückgeführt werden [142, 148, 259–261]. Weiterhin wird in Kapitel 7.1 mit Impedanzmessungen an Pt/BST/Pt-Systemen verdeutlicht, dass davon auszugehen ist, dass diese Zustände symmetrisch um E_A verteilt sind. Die Ursache für das Vorhandensein einer solchen symmetrischen Energieverteilung können extrinsische und intrinsische Defektzustände bilden, die beispielsweise auf Punktdefekte, Stapelfehler, nicht abgesättigte Bindungen oder Verunreinigungen durch Fremdatome zurückgeführt werden können [63, 262]. Das Vorhandensein von intrinsischen Defekten erscheint auch für die in dieser Arbeit betrachteten BST-Dünnschichten plausibel, da deren Auftreten durch die

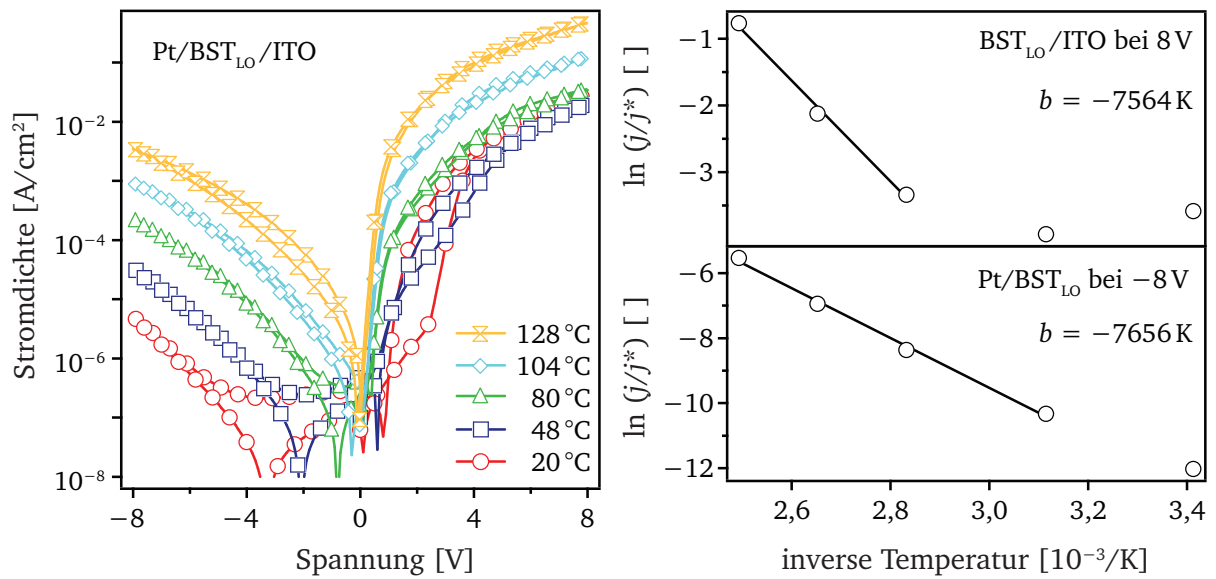


Abbildung 6.15: Links: Temperaturserie von j - U -Kennlinien eines Pt/BST_{LO}/ITO-Systems. Rechts: Darstellung des zugehörigen Arrheniusplots bei 8 V für Injektion über den Pt/BST_{LO}- und den BST_{LO}/ITO-Kontakt. Für beide Kontakte ergibt sich eine vergleichbare Steigung b bei Auftragung im Arrheniusplot, woraus eine Aktivierungsenergie von $E_A = 0,66$ eV bzw. $E_A = 0,65$ eV resultiert.

relativ geringe Abscheidetemperatur von 650 °C nicht verhindert werden kann. Zudem kann davon ausgegangen werden, dass die in BST_{HI} und BST_{LO} nachgewiesene unterschiedliche Fremdatomkonzentration einen Einfluss auf die Defektzustände ausübt. Somit könnte die Art und Anzahl von Fremdatomen einen Erklärungsansatz für die beobachteten Unterschiede im Relaxationsverhalten von BST-Dünnschichten verschiedener Targetmaterialien bieten. Weiterhin stellt die Abscheidemethode der Magnetron-Kathodenzerstäubung einen Ungleichgewichtsprozess dar, sodass eine BST-Dünnschicht lokal einen unzureichend ausgebildeten Kristallinitätsgrad aufweisen kann. Zusätzlich ist es möglich, dass aus der Abscheidemethode Defektzustände wie Sauerstoffleerstellen resultieren [263]. Die Diffusion von Sauerstoffleerstellen kann hingegen als der Aktivierungsenergie zugrundeliegender Prozess ausgeschlossen werden, da deren Aktivierungsenergie im Bereich von 1,0 eV liegt [259, 261]. Außerdem sollten diese zu zeitabhängigen Veränderungen der j - U -Kennlinien führen, welche nicht beobachtet wurden.

Tabelle 6.2: Übersicht der erhaltenen Aktivierungsenergien E_A für verschiedene Pt/BST/ITO-Systeme in Abhängigkeit der Spannung, bei der die jeweiligen Werte der Stromdichte abgelesen wurden.

System	Pt/BST _{HI} /ITO		Pt/BST _{LO} /ITO	
	Schichtdicke	Injektion über	Schichtdicke	Injektion über
	400 nm	ITO	525 nm	ITO
			342 nm	Pt
5 V	0,76 ± 0,02 eV	0,81 ± 0,01 eV	0,67 ± 0,02 eV	0,79 ± 0,02 eV
8 V			0,65 ± 0,03 eV	0,66 ± 0,02 eV
10 V	0,66 ± 0,02 eV	0,72 ± 0,01 eV		
15 V		0,70 ± 0,02 eV		

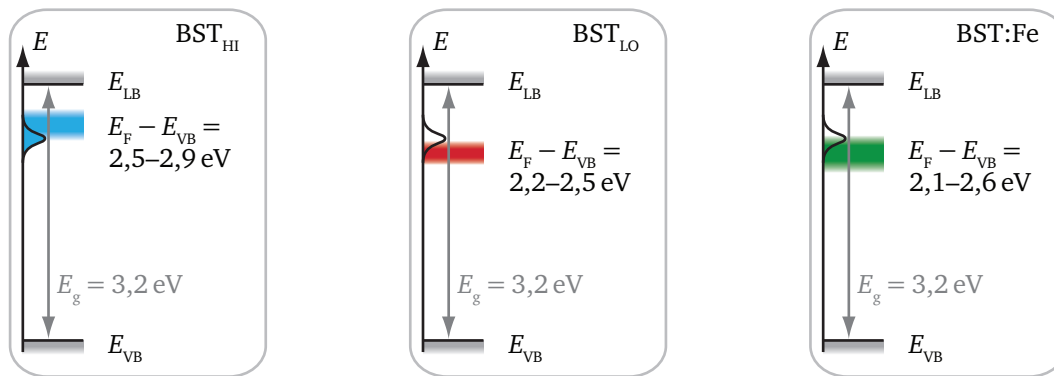


Abbildung 6.16: Schematische Darstellung der Fallenzustände innerhalb der BST-Bandlücke im Bereich von 0,65–0,72 eV unterhalb des Leitungsbandminimums relativ zu der mit XPS bestimmten Lage des Fermi-niveaus für die genutzten BST-Targets BST_{HI} , BST_{LO} und $BST:Fe$.

In der Literatur sind verschiedene Werte für die Aktivierungsenergie des Stromtransports in BST-Dünnschichten zu finden. Für Scandium-dotierte $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$ -Dickschichten gibt Bandyopadhyay $E_A = 0,6$ eV an [142], was im Bereich der hier bestimmten Aktivierungsenergie von 0,65–0,72 eV liegt. Scandium wirkt in diesem Fall als Akzeptor, sodass dieses System gut mit den in dieser Arbeit betrachteten Systemen vergleichbar ist. Weiterhin gibt Bandyopadhyay die Aktivierungsenergie von Vanadium-dotierten $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$ -Dickschichten zu $E_A = 0,2$ eV an. Dieser Wert ist jedoch nur schlecht mit den in dieser Arbeit gefundenen Werten vergleichbar, da Vanadium als Donator wirkt.

Weiterhin wird von Kamel für amorphes $BaTiO_3$ eine Aktivierungsenergie von 0,3–0,4 eV angegeben, die Elektronenfallen zugeordnet wurde [264]. Für Temperaturen > 120 °C und geringe Spannungen wurde zudem eine Aktivierungsenergie von 1,0 eV bestimmt, die der Sauerstoffdiffusion zugeordnet wurde. Für $Ba_{0,3}Sr_{0,7}TiO_3$ -Dünnschichten werden Werte für die Aktivierungsenergie von 0,5–0,7 eV angegeben [261]. Zusätzlich wird hierbei eine Aktivierungsenergie von 0,1 eV angegeben, die einer Aufweichung der Leitungsbandkante zugeordnet wird. Insgesamt lässt sich sagen, dass die Aktivierungsenergie des Stromtransports von 0,65–0,72 eV für die in dieser Arbeit betrachteten Dünnschichten nicht im Widerspruch mit der Literatur steht.

Im Vergleich der beiden Targest BST_{HI} und BST_{LO} wird deutlich, dass sich deren Eigenschaften nicht in Bezug auf die Aktivierungsenergie unterscheiden. Jedoch kann das Auftreten einer Hysterese der jU -Kennlinie gut mit der Lage des Fermi-niveaus innerhalb einer BST-Dünnschicht und der Aktivierungsenergie verknüpft werden. Für diese Betrachtung sollen die Bandlücke von BST von 3,2 eV [18] und die mittels in-situ-XPS bestimmten Werte für den Abstand von Valenzbandmaximum und Fermi-niveau (siehe Kapitel 5.1) herangezogen werden. Eine schematische Darstellung der nun folgenden Betrachtung ist in Abbildung 6.16 gegeben. Hieraus ergibt sich für die BST_{HI} -Dünnschichten ein Abstand von Leitungsband zu Fermi-niveau von 0,3 eV bis 0,7 eV, während dieser Abstand für BST_{LO} -Dünnschichten im Bereich von 0,7 eV bis 1,0 eV liegt. Somit kann für eine BST_{HI} -Dünnschicht davon ausgegangen werden, dass der Hauptanteil der Zustände, die die Aktivierungsenergie bestimmen und 0,65–0,72 eV unterhalb des Leitungsbandes gefunden werden, bereits ohne Injektion von Ladungsträgern gefüllt sind, da das Fermi-niveau oberhalb dieser Zustände liegt. Für die jU -Kennlinie bedeutet dies, dass keine Hysterese bzw. Zeitabhängigkeit der Stromdichte zu erwarten ist. Ein ge-

wisser Einfluss der Fallenzustände kann jedoch auch für hohe Lagen des Fermi-niveaus anhand der numerischen Simulation von jU -Kennlinien ausgemacht werden (siehe Kapitel 8).

Im Gegensatz zu den Pt/BST_{HI}/ITO-Systemen kann für Pt/BST_{LO}/ITO-Systeme angenommen werden, dass sich das Fermi-niveau der BST_{LO}-Dünnschichten, das mindestens 0,7 eV unterhalb des Leitungsbandes liegt, auch teilweise unterhalb dieser Zustände befindet. Folglich können die Ladungsträger, die durch Anlegen eines Potentials über den BST/ITO-Kontakt in die BST-Dünnschicht injiziert werden, in diesen Fallenzuständen gefangen werden und zum Auftreten einer Hysterese führen. Die Einstellung eines Gleichgewichts kann dann erst nach langen Wartezeiten (> 100 s) erwartet werden. Mit Erhöhen der Temperatur kann hingegen genügend thermische Energie zur Verfügung gestellt werden, sodass die Ladungsträger sich ausreichend schnell wieder aus den Fallen befreien können, um am Ladungstransport teilzunehmen. Ist dies gegeben, dann verschwindet die Hysterese der jU -Kennlinie, was für das in Abbildung 6.15 gezeigte Pt/BST_{LO}/ITO-System oberhalb einer Temperatur von 80 °C auftritt.

6.5 Zusammenfassung der elektrischen Charakterisierung mittels

Strom-/Spannungsmessungen

Zu Beginn dieses Kapitels wurden einige Konventionen wie die Definition der Stromflussrichtung bei gegebener Probengeometrie vorgestellt. Hierbei entspricht für die in dieser Arbeit betrachteten n -leitenden BST-Dünnschichten ein angelegtes positives Potential der Injektion von Elektronen über den oberen Kontakt. In diesem Rahmen wurde auch eine Diskussion über die Erreichbarkeit der Gleichgewichtsbedingung anhand von BST-Dünnschichten geführt, die mit den Targets BST_{HI} und BST:Fe abgeschieden wurden. Es konnte gezeigt werden, dass mit sinkender Spannung die Wartezeit bis zum Eintreten der Gleichgewichtsbedingung ansteigt und bei einer Haltezeit von 100 s je Spannungsschritt verlässliche Werte der Stromdichte erreicht werden. Für BST_{HI}-Dünnschichten zeigte sich, dass bereits eine Haltezeit von 1 s bei angelegtem positiven Potential ausreicht. In diesem Zuge wurde auch die elektrische Stabilität der BST-Dünnschichten unter Belastung am Beispiel eines Pt/BST_{HI}/ITO-Systems aufgezeigt. Hierbei konnte festgehalten werden, dass die Pt/BST/ITO-Systeme elektrisch stabil sind.

Ein bedeutender Anteil dieses Kapitels befasste sich mit dem Vergleich der jU -Charakteristik von Pt/BST/ITO- und Pt/BST/Pt-Systemen und somit mit der Unterscheidung des Stromflusses durch eine BST-Dünnschicht in Abhängigkeit eines injizierenden oder sperrenden Kontakts als obere Elektrode. Zunächst wurden die Injektionseigenschaften anhand von BST_{LO}-Dünnschichten mit titanreicher und stöchiometrischer Zusammensetzung verglichen. Hierbei konnte das Ergebnis der mittels XPS bestimmten Bandanpassungen bestätigt werden und die Grenzfläche von titanreichem BST zu ITO mit einer Elektronenbarriere von $\varphi_B \leq 0,1$ eV als injizierend nachgewiesen werden. Bei einer angelegten Spannung von 10 V resultiert durch Ersatz des Elektrodenmaterials Platin durch ITO ein Anstieg der Stromdichte von etwa vier Größenordnungen. Für Pt/BST/ITO-Systeme kann aufgrund der verschwindenden Elektronenbarriere am BST/ITO-Kontakt jedoch nur für titanreiche Zusammensetzungen der BST-Dünnschicht von einem raumladungsbegrenzten Strom ausgegangen

werden. Die BST-Dünnschichten mit einer stöchiometrischen Zusammensetzung wurden aufgrund der nicht ausreichenden Injektion an der Grenzfläche zu ITO nicht weiter betrachtet.

Daraufhin wurde die jU -Charakteristik von Pt/BST/ITO-Systemen am Beispiel einer titanreichen BST_{HI} -Dünnschicht im Detail diskutiert. Hierbei wurde der Parameter m_U eingeführt, der den Exponenten der Spannung (siehe Gleichung 6-2) und somit die Steigung der jU -Kennlinie in doppelloarithmischer Auftragung darstellt. Die Auftragung von m_U in Abhängigkeit der Spannung machte deutlich, dass sich Pt/BST_{HI}/ITO-Systeme nicht über eine konstante Steigung, die im Fall eines idealen Verhaltens raumladungsbegrenzter Ströme erwartet werden könnte, auszeichnen. Stattdessen bildet m_U mit ansteigender Spannung ein Maximum aus. Als Ursache für dieses Verhalten wurden unter anderem Fallenzustände und die zu steigenden Spannungen sinkende Permittivität, die eine BST-Dünnschicht auszeichnet, vorgeschlagen. Für eine genauere Betrachtung wird auf die numerischen Simulationen von jU -Kennlinien in Kapitel 8 verwiesen.

Im nächsten Schritt wurden die drei in dieser Arbeit betrachteten BST-Targetmaterialien BST_{HI} , BST_{LO} und BST:Fe in Bezug auf den Verlauf der jU -Kennlinie für Pt/BST/ITO- und Pt/BST/Pt-Systeme gegenübergestellt. Hierbei konnten klare Unterschiede in der Größe der Stromdichte in Abhängigkeit der Target-Kategorie ausgemacht werden, die sich in Bezug zur mit XPS bestimmten Lage des Fermi-niveaus innerhalb der BST-Dünnschicht stellen ließen. Zudem wurde das für Pt/BST_{LO}/ITO- und Pt/BST:Fe/ITO-Systeme beobachtete Hystereseverhalten anhand von jU -Kennlinien mit einer Haltezeit von 1 s und 100 s untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass auch für die langen Haltezeiten kein Gleichgewichtszustand erreicht werden kann, sodass für diese Systeme die numerische Simulation von jU -Kennlinien nicht in Frage kommt. Ausschließlich Pt/BST_{HI}/ITO-Systeme mit titanreicher Zusammensetzung zeigen also homogene Injektionseigenschaften, die eine detailliertere Betrachtung der raumladungsbegrenzten Ströme über numerische Simulationen zulassen.

Beim Vergleich von Pt/BST/ITO- und Pt/BST/Pt-Systemen mit den Targetmaterialien BST_{HI} , BST_{LO} und BST:Fe konnte weiterhin festgestellt werden, dass an eine ITO-Elektrode eine höhere Spannung angelegt werden kann, bevor ein elektrischer Durchbruch erfolgt. Weiterhin unterstützt eine geringere Akzeptor-Dotierung im Fall des BST_{HI} -Targets diesen Effekt. Als Ursache wird eine geringere Fallendichte und die Absenkung des elektrischen Feldes am injizierenden BST/ITO-Kontakt aufgrund des raumladungsbegrenzten Stromes gesehen. Somit beeinflusst die veränderte Feldverteilung innerhalb der BST-Dünnschicht die elektrische Stabilität bei hohen Spannungen.

Weiterhin wurden neben jU -Kennlinien von Pt/BST/ITO-Systemen weitere Materialien wie $SnO_2:Sb$, Tantal, Niob als obere Elektrode vorgestellt, die zu Beginn dieser Arbeit untersucht wurden. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass keines dieser injizierenden Elektrodenmaterialien bessere Injektionseigenschaften als ITO aufweist. Folglich wurde die weitere Arbeit auf die Auswertung von Systemen mit ITO als injizierendes Elektrodenmaterial beschränkt. Als Vergleichssystem wurde das Pt/BST/Pt-System mit sperrendem BST/Pt-Kontakt gewählt.

Abschließend wurde in diesem Kapitel die Temperaturabhängigkeit der jU -Kennlinien von Pt/BST_{HI}/ITO- und Pt/BST_{LO}/ITO-Systemen vorgestellt, um Informationen über thermisch aktivierte Prozesse und Fallenzustände innerhalb der BST-Dünnschicht zu erhalten. Hierbei wurde deutlich,

dass der Exponent der Spannung mit steigender Temperatur auf Werte um ≈ 2 sinkt und dessen Maximum zu höheren Spannungen verschiebt. Weiterhin wurde die Aktivierungsenergie E_A des Stromtransports innerhalb der BST-Dünnschichten bestimmt. Hierüber konnte festgestellt werden, dass der Transportprozess über Zustände bestimmt wird, die sich etwa 0,65–0,72 eV unterhalb des Leitungsbandes befinden. Die erhaltenen Werte liegen im Rahmen der Literaturwerte. Die Diffusion von Sauerstoffleerstellen als Ursache für die gefundene Aktivierungsenergie wird ausgeschlossen. Als Ursache für das Vorhandensein dieser Zustände wurden extrinsische und intrinsische Defektzustände diskutiert, die beispielsweise auf Punktdefekten, Stapelfehlern, nicht abgesättigten Bindungen oder Verunreinigungen durch Fremdatome basieren [63, 262].

Mit Hilfe der energetischen Lage der Fallenzustände konnte in Kombination mit der Lage des Fermi-niveaus innerhalb der jeweiligen BST-Target-Kategorie die Ursache für die Entstehung der Hysterese der jU -Kennlinien abgeleitet werden. Für BST_{HI} -Dünnschichten liegt das Fermi-niveau oberhalb dieser Zustände, sodass diese – soweit vorhanden – immer besetzt sind und somit nur einen geringen Einfluss auf die jU -Charakteristik ausüben. Im Gegensatz hierzu liegt das Fermi-niveau von BST_{LO} - und $BST:Fe$ -Dünnschichten energetisch unterhalb dieser Zustände, sodass die am Ladungstransport teilnehmenden Elektronen in diesen Zuständen gefangen werden können. Daraus folgt ein zeitabhängiger Verlauf der Stromdichte, der zu einer Hysterese führt. Hierbei können die Fallen offenbar durch Anlegen einer ausreichend hohen Spannung derart gefüllt werden, dass nach Reduktion der Spannung eine deutlich höhere Stromdichte als zuvor erreicht werden kann. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Fallenzustände mit zunehmender Temperatur an Bedeutung verlieren, da bei ausreichend hoher Temperatur das Auftreten der Hysterese nicht mehr beobachtet wird.

7 Dielektrische Eigenschaften von Pt/BST/Elektrode-Systemen

In dieser Arbeit wird die Impedanzspektroskopie zur dielektrischen Charakterisierung von Pt/BST/Elektrode-Systemen genutzt. Hierbei liegt der Forschungsschwerpunkt primär auf einem besseren Verständnis von Ladungsträgerinjektion und -transport, sodass die Interpretation von frequenzabhängigen Messungen der Impedanz Z im Vordergrund steht. Um diese Auswertungen auf einer physikalischen Ebene durchzuführen, ist in den Grundlagen das frequenzabhängige Verhalten dielektrischer Materialien, die eine Orientierungspolarisation aufweisen, erarbeitet worden. Insbesondere wurde aufgezeigt, wie sich die Messgrößen frequenzabhängig verhalten, wenn die idealisierte Orientierungspolarisation auf reale Systeme mit einer Verteilung von Relaxationszeiten übertragen wird. Da ein Großteil der Literatur nicht in Impedanz-Schreibweise, sondern in Permittivitäts-Schreibweise vorliegt, wurden – soweit möglich – beide Schreibweisen berücksichtigt. Es soll ins Gedächtnis gerufen werden, dass die Impedanz nach Gleichung 7-1 invers proportional zur Permittivität ϵ ist, wobei C_0 die Kapazität eines Kondensators beschreibt, bei dem das Dielektrikum durch Vakuum ersetzt wurde.

$$Z = Z' + Z'' = \epsilon^{-1} \cdot \frac{1}{i\omega C_0} \quad (7-1)$$

Bei der Betrachtung dielektrischer Systeme mit einer symmetrischen Verteilung von Relaxationszeiten wurde deutlich, dass sich diese durch eine zwischen 0 und 1 definierbare Konstante, die als Potenz der Kreisfrequenz ω in die Impedanz Z eingeht, ausdrücken lassen. Mathematisch lässt sich dies am einfachsten über ein „constant phase element“ CPE und die Konstante PHI ausdrücken. Dessen Eigenschaften wurden in den Grundlagen vorgestellt. Weiterhin wurden die für die einzelnen Theorien nach Cole-Cole, Curie-von Schweidler und Jonscher aufgestellten Gleichungen in Beziehung zueinander gestellt und auf den Ausdruck eines CPE in Impedanz-Schreibweise nach Gleichung 7-2 bezogen.

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{T(i\omega)^{\text{PHI}}} \quad (7-2)$$

Der Parameter PHI wird im Folgenden im Bereich von 0 bis 1 betrachtet, wobei $\text{PHI} \approx 0$ einem annähernd idealen Widerstand und $\text{PHI} \approx 1$ einem annähernd idealen Kondensator entspricht. Der entsprechende Phasenwinkel θ der Impedanz eines CPE ergibt sich aus $\text{PHI} \cdot \pi/2$. Der Parameter T

stellt für $\text{PHI} = 1$ eine Kapazität und für $\text{PHI} = 0$ einen inversen Widerstand dar. Ansonsten bildet dieser eine Mischform beider Komponenten.

Diese Art der Auswertung von Dünnschichtkondensatoren perowskitischer Systeme ist in wenigen Veröffentlichungen von Schumacher [11, 63], West [66], Streiffer [62] und Peng [265] genutzt worden. Im Zuge der Vorstellung der frequenzabhängigen Impedanzmessungen soll hierauf näher eingegangen werden.

Zunächst soll in Abschnitt 7.1 das beobachtete frequenzabhängige Verhalten der Impedanz für Pt/BST_{HI}/ITO- und Pt/BST_{LO}/ITO-Dünnschichtsysteme vorgestellt und in Bezug auf das Ersatzschaltbild, welches zum Anpassen der Messdaten notwendig ist, diskutiert werden. Diese Diskussion soll auf Grundlage eines Vergleichs von Pt/BST_{LO}/ITO- und Pt/BST_{LO}/Pt-Systemen begonnen werden. Abschließend soll ein schematischer Verlauf von $Z'(f)$ und $Z''(f)$ sowie des Verlusttangens D gegeben werden.

Nach der Festlegung auf ein bestimmtes Ersatzschaltbild sollen in Abschnitt 7.2 die Parameter vorgestellt werden, mit denen die Impedanzdaten der in dieser Arbeit betrachteten Pt/BST/Elektrode-Systeme angepasst wurden. Hierbei sollen die folgenden Kategorien von BST-Dünnschichtvaraktoren unterschieden werden:

Si/SiO ₂ /TiO ₂ /Pt/BST _{HI} /Elektrode	titanreiches BST
Si/SiO ₂ /TiO ₂ /Pt/BST _{LO} /Elektrode	titanreiches BST
Al ₂ O ₃ /Pt/BST _{LO} /Elektrode	titanreiches BST
Al ₂ O ₃ /Pt/BST:Fe/Elektrode	titanreiches BST

Als Elektrodenmaterial für den oberen Kontakt werden ausschließlich Platin und ITO berücksichtigt. Anhand obiger Einteilung sollen dann Target- und Elektrodeneinflüsse diskutiert werden. Wenn nicht anders gekennzeichnet, kann im Folgenden von einer titanreichen BST-Dünnschicht ausgegangen werden, da nur diese mit ITO einen injizierenden Kontakt bildet (siehe Abschnitt 5.2 und 6.2.1).

Nach der Vorstellung der frequenzabhängigen Messungen an Pt/BST/Elektrode-Systemen sollen in Abschnitt 7.4 die in der Literatur hauptsächlich genutzten spannungsabhängigen Impedanzmessungen diskutiert werden. Hierbei liegt der Informationsgehalt der Impedanzspektroskopie vor allem in der Bestimmung der Charakteristika der ungesteuerten relativen Permittivität $\epsilon_r(E = 0)$, der Steuerbarkeit τ_ϵ und dem Verlust Q in Abhängigkeit einer angelegten Spannung und bei festgehaltener Frequenz. In diesem Zusammenhang wird auch der für die Simulationen von jU -Kennlinien notwendige Fit der experimentell bestimmten feldabhängigen Permittivität $\epsilon_r(E)$ an eine empirische Formel beschrieben.

7.1 Phänomenologische Beschreibung von frequenzabhängigen Impedanzmessungen

Für eine eingehende Betrachtung des frequenzabhängigen Verhaltens von Pt/BST/Elektrode-Systemen steht ein Vergleich von sperrender (Pt) und injizierender (ITO) oberer Elektrode und ein Vergleich von BST-Dünnschichten, abgeschieden mit verschiedenen BST-Targets (BST_{HI}, BST_{LO} und BST:Fe), zur Verfügung. Um generelle Unterschiede aufzuzeigen, die durch einen sperrenden oder injizierenden Kontakt hervorgerufen werden, wird zunächst ein Vergleich von Pt/BST_{LO}/ITO- und Pt/BST_{LO}/Pt-Systemen vorgestellt. Daran anschließend sollen Dünnschichtsysteme bestehend aus Pt/BST_{HI}/ITO im Vergleich zu Pt/BST_{LO}/ITO behandelt werden. Die Betrachtung dieser Systeme hat sich bei der Auswertung von frequenzabhängigen Impedanzmessungen und der Zuordnung des entsprechenden Ersatzschaltbildes als am zutreffendsten herausgestellt, da mit einem injizierenden Kontakt innerhalb des betrachteten Frequenzraums von 40 Hz bis 5 MHz eine größere Informationsvielfalt gegeben ist. Grund hierfür ist das Auftreten einer Relaxation innerhalb dieses Frequenzraums.

Gegenüberstellung sperrender und injizierender Kontakte an der oberen Elektrode

In Abbildung 7.1 sind frequenzabhängige Impedanzmessungen eines Pt/BST/Pt¹- und eines Pt/BST/ITO²-Systems, abgeschieden mit einem BST_{LO}-Target, dargestellt. Zunächst sollen die generellen Unterschiede, die durch Verwendung einer injizierenden bzw. blockierenden Elektrode auftreten, behandelt werden. Hierzu werden jeweils drei Messungen gezeigt, welche ohne Spannung oder mit positiver bzw. negativer DC-Spannung aufgenommen wurden. Die in Abbildung 7.1 gezeigten Parameter sind alle unabhängig von der Annahme eines Ersatzschaltbildes und eignen sich somit gut zum phänomenologischen Vergleich der beiden Systeme. Um eine möglichst hohe Vergleichbarkeit der BST-Dünnschichten zu gewährleisten, wurden diese gleichzeitig hergestellt.

Bei der Auftragung des Realteils der Impedanz über der Frequenz sind zwei Charakteristika zu beachten: zum Einen die Steigung des Realteils und zum Anderen der Wert des Realteils bei hohen Frequenzen. Letzterer ist für ein bestimmtes System spannungsunabhängig. Durch eine Vielzahl von Messungen (siehe Abbildung 7.17) kann weiterhin gezeigt werden, dass für jedes System mit einer bestimmten oberen Elektrode ein von der BST-Schicht unabhängiger Wert resultiert. Da bei dieser Frequenz der serielle Widerstand dominiert und direkt durch den Realteil abgebildet wird, ist der Unterschied des Realteils bei hohen Frequenzen der zwei vorgestellten Systeme auf die Leitfähigkeit der oberen Elektrode zurückzuführen. Pt/BST/Pt-Systeme weisen bei einer Frequenz von 5 MHz einen Widerstand von 0,3–10 Ω und Pt/BST/ITO-Systeme einen Widerstand von etwa 5–24 Ω auf.

Die Steigung des Realteils der Impedanz spiegelt das resistive, kapazitive bzw. induktive Verhalten eines Bauteils in Abhängigkeit der Frequenz wider. Die formale Beschreibung ist in der Methodik zur Impedanzspektroskopie (Abschnitt 3.5) gegeben. Im Folgenden sollen nur die für die weitere Diskussion relevanten Aussagen wiederholt werden.

¹ Probe TB019 (siehe Anhang B)

² Probe TB020 (siehe Anhang B)

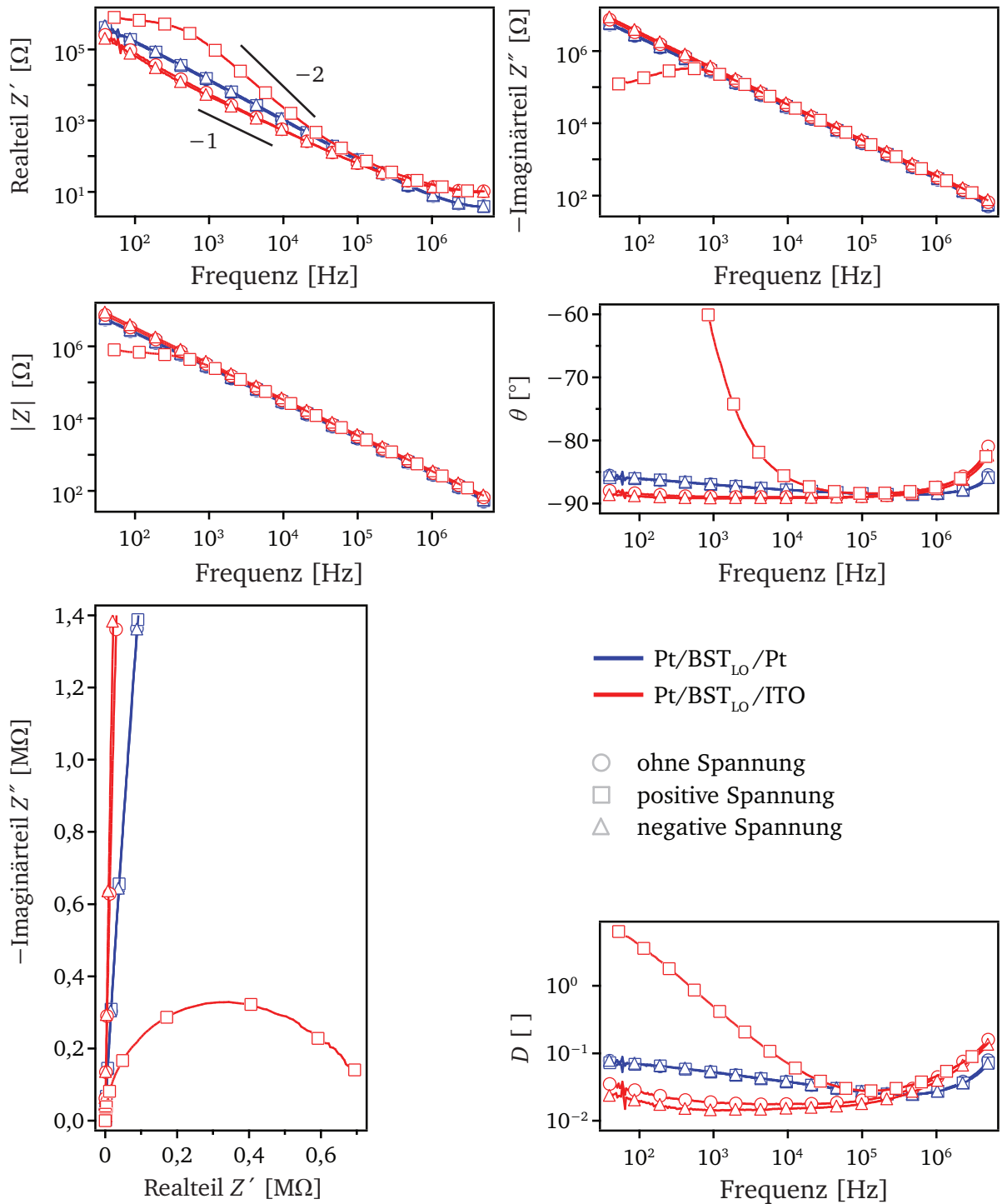


Abbildung 7.1: Vergleich der frequenzabhängigen Impedanz eines Pt/BST_{LO}/ITO- und eines Pt/BST_{LO}/Pt-Systems. Aufgetragen sind der Real- und Imaginärteil der Impedanz (Z' und Z''), der Verlusttangens D , der Betrag der Impedanz $|Z|$, der Phasenwinkel θ und die Ortslinie in komplexer Ebene. Bei der Auftragung des Realteils der Impedanz ist weiterhin die Steigung in doppellogarithmischer Auftragung $\partial \log Z' / \partial \log f$ für die Grenzwerte -2 und -1 angegeben. Hierbei werden die Bauteileigenschaften bei -2 durch ein ideales RC-Glied (Debye-Relaxation) und bei -1 durch ein CPE (symmetrische Verteilungsfunktion von Relaxationszeiten) dominiert. Die Höhe der angelegten Spannung liegt bei ± 6 V und ist für die phänomenologische Betrachtung der Verläufe nicht relevant. Die Abbildung der Ortslinie in der komplexen Ebene wird nach der allgemeinen Norm bei einer gleichen Skalierung von Z' und Z'' angegeben. Nur so kann der Phasenwinkel abgelesen werden.

Für ein sich rein Ohm'sch verhaltendes System oder ein Bauteil, das sich über ein paralleles RC-Glied mit idealem Widerstand R und Kondensator C auszeichnet und mit einer Frequenz f unterhalb der inversen Relaxationszeit τ^{-1} untersucht wird, kann eine Steigung des Realteils der Impedanz in doppellogarithmischer Auftragung $\partial \log Z' / \partial \log f$ von annähernd Null erwartet werden. Die Relaxationszeit wird hierbei durch das Produkt von Widerstand und Kapazität $\tau = RC$ bestimmt. Wird ein durch ein ideales RC-Glied charakterisiertes Bauteil nun mit einer Frequenz oberhalb der inversen Relaxationszeit vermessen, so weist die Steigung des Realteils in doppellogarithmischer Auftragung einen Wert von $\partial \log Z' / \partial \log f = -2$ auf. Im Bereich der inversen Relaxationszeit kann somit ein kontinuierlicher Übergang der Steigung $\partial \log Z' / \partial \log f$ von 0 auf -2 erwartet werden. Dies ist schematisch in der Zusammenfassung aller zur Auswertung der Impedanzmessung notwendigen frequenzabhängigen Größen in Abbildung 7.13 dargestellt.

Bleibt die oben beschriebene Steigung des Realteils der Impedanz $\partial \log Z' / \partial \log f$ jedoch innerhalb eines Frequenzintervalls weitgehend konstant und ungleich -2 , dann kann diese im Bereich von $-1 < \partial \log Z' / \partial \log f < -2$ erwartet werden. Das untersuchte Bauteil kann dann nicht durch Annahme eines idealen RC-Glieds angepasst werden. Auch die Verwendung von zwei oder mehreren RC-Gliedern ist nicht zielführend, da dann der Fit nur um die Messwerte oszilliert und keine physikalische Grundlage hierfür gebildet werden kann. Unter Hinzunahme eines CPE gelingt die Anpassung jedoch. Die Steigung des Realteils folgt dann der Beziehung $\partial \log Z' / \partial \log f = -2 + \text{PHI}$ (siehe Gleichung 7-2), was im Folgenden bei der Betrachtung von Abbildung 7.13 im Detail gezeigt werden soll.

Werden die vorgestellten Erkenntnisse auf Abbildung 7.1 angewandt, so können klare Unterschiede im frequenzabhängigen Verhalten von Pt/BST_{LO}/ITO- und Pt/BST_{LO}/Pt-Systemen anhand der Betrachtung der Steigung des Realteils der Impedanz $\partial \log Z' / \partial \log f$ erkannt werden. Zu dieser Analyse soll zunächst nur der Frequenzbereich herangezogen werden, bei dem der serielle Widerstand des Bauteils eine untergeordnete Rolle spielt ($f < 1$ MHz).

Im Frequenzbereich < 1 MHz zeichnen sich Pt/BST_{LO}/Pt-Systeme durch eine nahezu frequenzunabhängige Steigung von $\partial \log Z' / \partial \log f \approx -1$ aus. Somit werden die Bauteileigenschaften deutlich durch das CPE bestimmt. Als Folge dessen verläuft auch der Verlust D , entsprechend der Theorie von Jonscher [71], „flach“ bzw. nahezu frequenzunabhängig. Durch Anlegen einer positiven oder negativen Gleichspannung an dieses Bauteil werden die Eigenschaften nicht verändert. Hierdurch kann darauf geschlossen werden, dass Ladungsträger, die über den Pt/BST-Schottky-Kontakt injiziert werden, die Relaxationseigenschaften der BST-Dünnschicht nicht verändern. Weiterhin wird deutlich, dass die von Jonscher aufgestellte Theorie zur Universalität [71] und das in den Grundlagen vorgestellte Abschirmungsmodell offenbar auf diese Schichten übertragbar sind. Da jedoch hier zunächst die Phänomenologie des frequenzabhängigen Verhaltens der Impedanz von Pt/BST/Elektrode-Systemen im Vordergrund steht, soll auf die zugrundeliegenden physikalischen Prozesse erst weiter unten näher eingegangen werden.

Gegenüber den Pt/BST_{LO}/Pt-Systemen weisen Pt/BST_{LO}/ITO-Systeme im Frequenzbereich < 1 MHz eine klare Abhängigkeit von $\partial \log Z' / \partial \log f$ von der angelegten Gleichspannung auf. Wichtig ist zu erkennen, dass sich das frequenzabhängige Verhalten von Pt/BST_{LO}/ITO-Systemen ohne zusätz-

liche Gleichspannung nur wenig von Pt/BST_{LO}/Pt-Systemen unterscheidet. In beiden Fällen liegt $\partial \log Z' / \partial \log f$ im Bereich von -1 . Bei Betrachtung des Verlusttangens D wird zudem deutlich, dass sich durch Austausch des oberen Elektrodenmaterials Platin mit ITO der Verlust sogar geringfügig verringert. Daraus folgt, dass ohne Anlegen einer Gleichspannung, also unter Vernachlässigung zusätzlicher injizierter Ladungsträger über den Ohm'schen Kontakt, das Bauteil vergleichbare Eigenschaften aufweist, die offenbar von der BST-Dünnschicht und somit dem Volumen dominiert werden. Aufgrund der gleichzeitigen Abscheidung der hier betrachteten BST-Schichten für das Pt/BST_{LO}/ITO- und Pt/BST_{LO}/Pt-System konnte diese Beobachtung zwar vermutet werden, aber im Hinblick auf die unterschiedliche Bandanpassung der BST/Pt- und BST/ITO-Grenzfläche nicht zwangsläufig erwartet werden. Zudem lässt sich spekulieren, dass die veränderten Kontakteigenschaften von ITO auf BST anstelle von Pt auf BST die Potentiale und den Bandverlauf derart beeinflussen, dass der Verlust des Bauteils verringert wird. Die jeweiligen Banddiagramme sind in den Abbildungen 5.4 und 2.22 dargestellt.

Der verringerte Verlust eines Pt/BST_{LO}/ITO-Systems ohne angelegte Gleichspannung kehrt sich jedoch bei Betrachtung geringer Frequenzen mit angelegter Gleichspannung ins Gegenteil, da nun die Injektion der Ladungsträger über den ITO-Kontakt zu einem erhöhten Leckstrom durch Verringerung des parallelen Widerstands führt. Dies hat eine deutliche Erhöhung des Verlusts D zur Folge. Nur im Bereich negativer Gleichspannung (Injektion der Elektronen über die untere Platin-Elektrode) und etwa 100 kHz kommt es zu einer weiteren Absenkung von D im Vergleich zur Impedanzmessung ohne angelegte Gleichspannung. Für eine positive Gleichspannung verhält sich der Realteil annähernd, wie es von einem idealen RC-Glied erwartet werden kann. So weist dieser eine Steigung $\partial \log Z' / \partial \log f$ von etwa 0 für kleine Frequenzen und $\partial \log Z' / \partial \log f \approx -2$ mit steigender Frequenz auf. Bei Betrachtung einer Schicht, die mit einem BST_{HI}-Target abgeschieden wurde, ist der resistive Bereich noch deutlicher erkennbar, wie in Abbildung 7.3 dargestellt. Auf mögliche Ursachen hierfür wird weiter unten eingegangen. Bei Betrachtung der Frequenzabhängigkeit von D ist im Fall einer angelegten Gleichspannung eine Steigung bei doppellogarithmischer Auftragung im Bereich von -1 zu erkennen, sofern die Frequenz ausreichend gering ist. Ohne angelegte Gleichspannung wird jedoch, wie im Fall der Pt/BST_{LO}/Pt-Systeme, ein „flacher“ Verlust nach Jonscher beobachtet.

Als Zwischenfazit lässt sich somit angeben, dass die injizierenden Eigenschaften von ITO nur bei positiver Spannung deutlich erkennbar sind. Bei negativer oder keiner angelegten Gleichspannung zeigt ein Pt/BST/ITO-System ein zu einem Pt/BST/Pt-System vergleichbares Impedanz-Verhalten. Ein Pt/BST/Pt-System zeigt keine Injektion von Ladungsträgern, sodass der Verlauf der Impedanz mit und ohne angelegte Spannung keine Unterschiede liefert.

Im Folgenden soll nun die Steigung des Realteils der Impedanz im Frequenzbereich zwischen 100 kHz und 5 MHz diskutiert werden. Wie schon weiter oben erwähnt, wird Z' nun durch den seriellen Widerstand der Elektroden bestimmt. Dieser ist frequenzunabhängig, weshalb $\partial \log Z' / \partial \log f \approx 0$ gilt. Der serielle Widerstand besitzt einen starken Einfluss auf den Verlusttangens, da dieser das Verhältnis von Real- zu Imaginärteil widerspiegelt. Während mit steigender Frequenz der Imaginärteil weiter fällt, bleibt der Realteil konstant, und somit steigt der Verlust mit der Frequenz an. Hierbei wird deutlich, dass ITO als Elektrodenmaterial für Hochfrequenzkon-

densatoren weniger gut geeignet ist als Platin, da dieses einen höheren Serienwiderstand bewirkt. Weiterhin wird bei Betrachtung von Abbildung 7.1 deutlich, dass auch der durch Platin hervorgerufene Serienwiderstand nicht vernachlässigbar klein ist und eine Rolle für die Bauteileigenschaften spielt. Somit können die aus spannungsabhängigen Impedanzmessungen bei 1 MHz gewonnenen Parameter wie der Q-Faktor (siehe Abschnitt 7.4) nicht ausschließlich der BST-Dünnschicht zugeordnet werden, sondern müssen auf das Pt/BST/Elektrode-System bezogen werden.

Die Auftragung der Ortslinie der Impedanz in komplexer Ebene als Vergleich der Pt/BST_{LO}/Pt- und Pt/BST_{LO}/ITO-Systeme liefert im Allgemeinen die schon vorgestellten Erkenntnisse. Jedoch soll diese zur Vollständigkeit und Verdeutlichung der durch ITO als Elektrodenmaterial hervorgerufenen Unterschiede aufgeführt werden. Hierbei wird deutlich, dass die Ortslinie nur für das Pt/BST_{LO}/ITO-System bei positiver angelegter Gleichspannung einen Kreis ausbildet und somit im betrachteten Frequenzraum eine Relaxation auftritt. Für alle weiteren Konfigurationen zeigt die Ortslinie nur den Hochfrequenzausschnitt eines sehr großen Kreises, welcher für einen idealen Kondensator in einen unendlich großen Kreis und somit zu einer Linie mit verschwindendem Anteil des Realteils der Impedanz übergeht. Weiterhin ist in Abbildung 7.1 unten links deutlich zu erkennen, dass der Winkel, mit dem die Ortslinie zur Achse des Realteils steht, für Pt/BST_{LO}/ITO-Systeme näher an den idealen Winkel von 90° heranreicht, als es der Fall für Pt/BST_{LO}/Pt-Systeme ist. Dies ist gleichbedeutend mit dem geringeren Verlust, welcher für Pt/BST_{LO}/ITO-Systeme im Bereich von $f < 100$ kHz beobachtet wird.

Vergleich der Pt/BST_{HI}/ITO- und Pt/BST_{LO}/ITO-Systeme

Nach dem phänomenologischen Vergleich der Pt/BST/Elektrode-Systeme mit Platin oder ITO als obere Elektrode soll nun anhand des Vergleichs eines Pt/BST_{HI}/ITO³- und eines Pt/BST_{LO}/ITO⁴-Systems das zum Anpassen der Messdaten notwendige Ersatzschaltbild vorgestellt werden. Hierfür werden Messungen bei positiver Gleichspannung – gleichbedeutend mit einer Elektroneninjektion über ITO – herangezogen, da, wie weiter oben erkannt, bei dieser Betrachtung eine Relaxation zu beobachten ist und somit eine größere Informationsvielfalt zum Anpassen der Daten verfügbar ist. Diese Relaxation führt dazu, dass PHI nicht nur die Steigung des Realteils der Impedanz im Frequenzbereich oberhalb der Relaxationsfrequenz τ^{-1} , sondern auch die Steigung des Imaginärteils im Frequenzbereich unterhalb von τ^{-1} beeinflusst. Somit kann der Einfluss von PHI im Bereich des kapazitiven und resistiven Verhaltens von BST-Dünnschichten zur Analyse des notwendigen Ersatzschaltbildes herangezogen werden.

Als Ausgangssituation dient das in Abbildung 7.2 links dargestellte Ersatzschaltbild eines parallel geschalteten RC-Gliedes, das die reale Schichtreihenfolge in idealisierter Weise repräsentiert. Hierbei spiegelt C_p die Kapazität des Kondensators mit BST als Dielektrikum und R_p den parallelen Widerstand, den der Leckstrom durch die BST-Dünnschicht erfährt, wider. Zudem wird durch R_s der serielle Widerstand, der durch die Elektroden bedingt wird, und durch L eine durch den Messaufbau bedingte Induktivität ausgedrückt. Diese Art eines parallelen Kondensator-Widerstand-

³ Probe PBI_525 (siehe Anhang B)

⁴ Probe TB025 (siehe Anhang B)

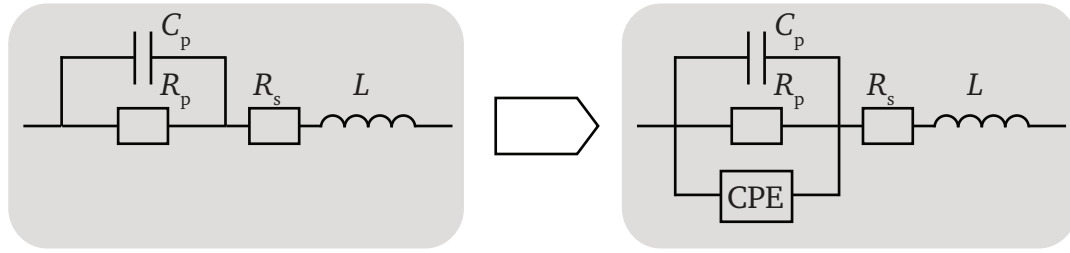


Abbildung 7.2: Darstellung der zum Anpassen von Impedanzdaten genutzten Ersatzschaltbilder. Links wird die BST-Dünnschicht als eine Parallelschaltung eines Kondensators C_p und eines Widerstands R_p wiedergegeben. Rechts wird parallel zu C_p und R_p noch ein CPE angefügt. R_s gibt den seriellen Widerstand an, der durch die Elektroden bedingt wird. Durch L wird eine durch den Messaufbau bedingte Induktivität ausgedrückt.

Paares wird in der Literatur häufig zur Bestimmung der feldabhängigen Permittivität herangezogen [145, 215, 266–268]. Als Erweiterung des Ersatzschaltbildes soll nun, äquivalent zur Theorie nach Curie-von Schweidler (vergleiche Abbildung 2.11), parallel zu C_p und R_p ein CPE eingefügt werden. Dieses Ersatzschaltbild wird auch von Schumacher [11] zur Beschreibung der dielektrischen Relaxation von perowskitischen Oxiden genutzt. Im Folgenden soll nun die Anpassung der beiden Systeme Pt/BST_{HI}/ITO und Pt/BST_{LO}/ITO mit Hilfe dieser Ersatzschaltbilder vorgestellt werden.

In Abbildung 7.3 ist der komplexe nichtlineare Fit der frequenzabhängigen Impedanzdaten den Messdaten gegenübergestellt. Betrachtet werden hierbei der Real- und Imaginärteil der Impedanz sowie die Auftragung der Ortslinie in komplexer Ebene. Besonderes Augenmerk soll auf die jeweilige Steigung $\partial \log Z' / \partial \log f$ und $\partial \log Z'' / \partial \log f$ gelegt werden. Unter Berücksichtigung eines CPE wurde für PHI ein Wert von 0,262 für das Pt/BST_{HI}/ITO-System und von 0,967 für das Pt/BST_{LO}/ITO-System ermittelt.

Mit obigen Informationen ist es nun möglich, bei Betrachtung von Abbildung 7.3 zu klären, welchen Einfluss die Hinzunahme eines CPE auf den frequenzabhängigen Verlauf von Real- und Imaginärteil der Impedanz besitzt. Während der Verlauf der Ortslinie in komplexer Ebene erst später diskutiert werden soll, sollen zunächst die Gemeinsamkeiten im $Z'(f)$ - und $Z''(f)$ -Verlauf beider Ersatzschaltbilder und für beide Systeme betrachtet werden. Hierbei wird deutlich, dass der gemessene $Z''(f)$ -Verlauf für Frequenzen oberhalb der inversen Relaxationszeit bei Anwendung beider Ersatzschaltbilder mit $\partial \log Z'' / \partial \log f = -1$ exakt wiedergegeben wird. Weiterhin stimmt der $Z'(f)$ -Verlauf für Frequenzen unterhalb der inversen Relaxationszeit mit $\partial \log Z' / \partial \log f \approx 0$ nahezu überein. Diese zwei Bereiche werden somit durch das Hinzufügen eines CPE nicht beeinflusst.

Dahingegen wird der Bereich von $Z'(f)$ für Frequenzen oberhalb der inversen Relaxationszeit und von $Z''(f)$ für Frequenzen unterhalb der inversen Relaxationszeit stark durch das CPE verändert. Im Fall des $Z''(f)$ -Verlaufs ist die Abweichung zum Modell ohne CPE für BST_{HI} (kleineres PHI) größer. Daher ist die Diskrepanz von Messung und Fit mit einem Ersatzschaltbild ohne CPE im Fall des Pt/BST_{HI}/ITO-Systems deutlicher zu erkennen als für das Pt/BST_{LO}/ITO-System. Nach West [65] kann für die Steigung des Imaginärteils für Frequenzen unterhalb der inversen Relaxationszeit die Beziehung $\partial \log Z'' / \partial \log f = \text{PHI}$ aufgestellt werden (siehe Abbildung 2.12). Dies wird von den hier gezeigten Proben entsprechend wiedergegeben und ist schematisch in Abbildung 7.13 dargestellt.

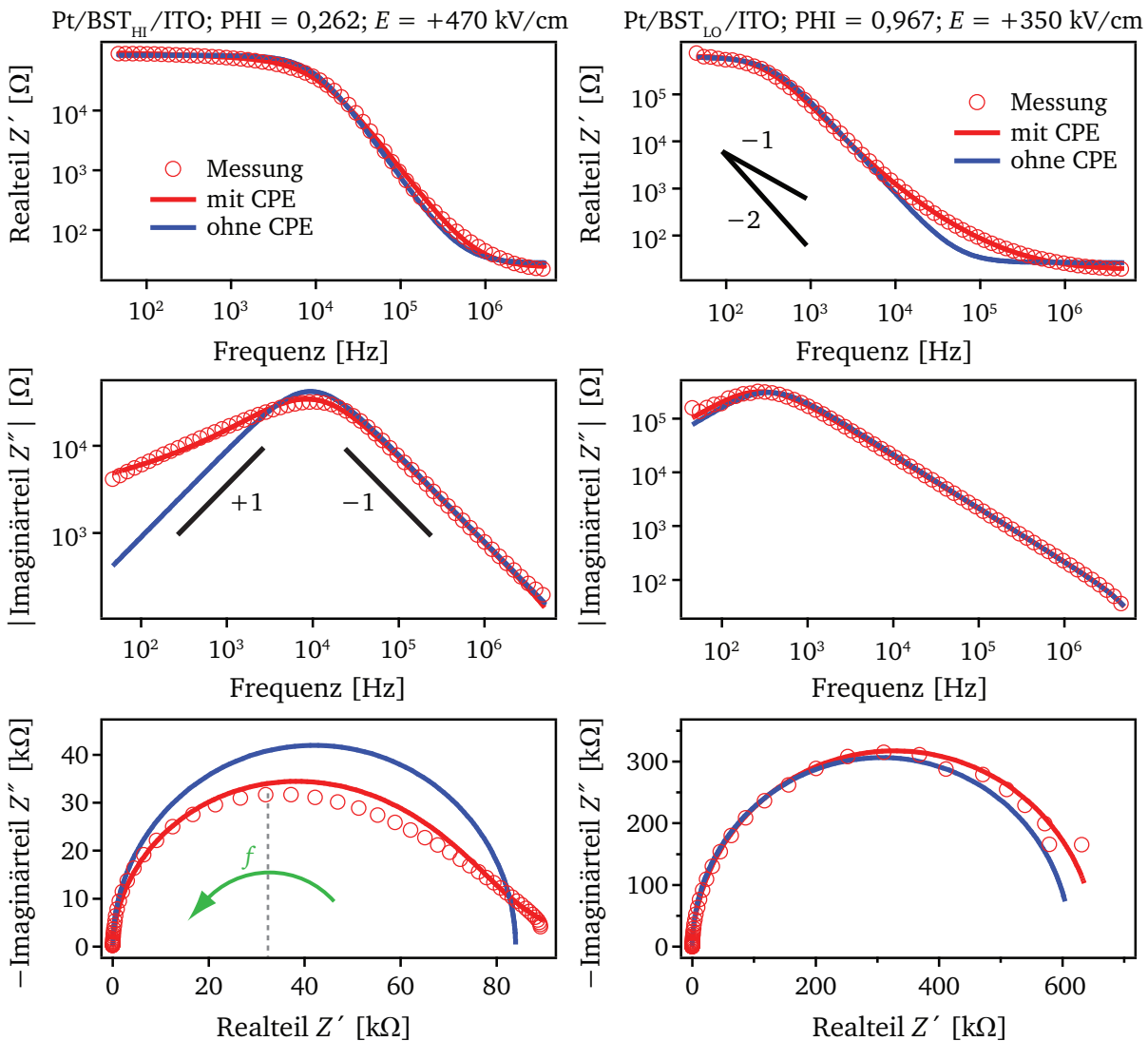


Abbildung 7.3: Auftragung von Realteil, Betrag des Imaginärteils und Ortslinie in komplexer Ebene für Pt/BST/ITO-Systeme bei positiver DC-Spannung (Injektion über den ITO-Kontakt). Links wird eine BST_{HI} -Dünnschicht und rechts eine BST_{LO} -Dünnschicht betrachtet. Die Schichten unterscheiden sich hierbei stark in den Eigenschaften des CPE, was deutlich in den Verläufen von Real- und Imaginärteil erkennbar ist. Die durch Anpassung erhaltenen Werte für PHI sind neben der Beschreibung der Schichtstruktur angegeben. Die Messung wird dabei verglichen mit Fits der in Abbildung 7.2 dargestellten Ersatzschaltbilder. Die Anpassung der Messdaten des Pt/ BST_{HI} /ITO-Systems bei Frequenzen unterhalb von τ^{-1} mit Hilfe einer symmetrischen Verteilung von Relaxationszeiten ist nur bedingt möglich. Da der Verlauf der Ortslinie vergleichbar zu dem einer Ortslinie ist, die sich durch eine asymmetrische Verteilung von Relaxationszeiten auszeichnet (vergleiche Abbildung 2.10), kann davon ausgegangen werden, dass auch hier eine asymmetrische Verteilungsfunktion zu erwarten ist. Eine Optimierung der Anpassung konnte im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht mehr umgesetzt werden.

In Bezug auf den $Z'(f)$ -Verlauf ist erkennbar, dass die Abweichung zum Modell ohne CPE in einem kleinen Bereich bei etwa 100 kHz deutlich erkennbar ist. Für das Pt/BST_{LO}/ITO-System (größeres PHI) ist dies stärker ausgeprägt. Die Begrenzung zu niedrigeren Frequenzen resultiert aus einem geringeren Leckwiderstand R_p , der τ^{-1} zu höheren Frequenzen verschiebt. Weiterhin wird der $Z'(f)$ -Verlauf mit ansteigender Frequenz zunehmend durch den Einfluss des seriellen Widerstands R_s überlagert, sodass hier $\partial \log Z' / \partial \log f \approx 0$ resultiert. Um dies näher zu beleuchten, sollen zunächst Impedanzmessungen an Pt/BST/Pt-Systemen die Betrachtung des Verlaufs des Realteils $Z'(f)$ unterstreichen. Bei diesen fällt der Einfluss von R_p und R_s auf $Z'(f)$ geringer aus, da in diesem Fall R_p größer und R_s kleiner ist. Hierzu ist in Abbildung 7.4 der Realteil der Impedanz für ein Pt/BST_{HI}/Pt- und ein Pt/BST_{LO}/Pt-System ohne angelegte Gleichspannung dargestellt.

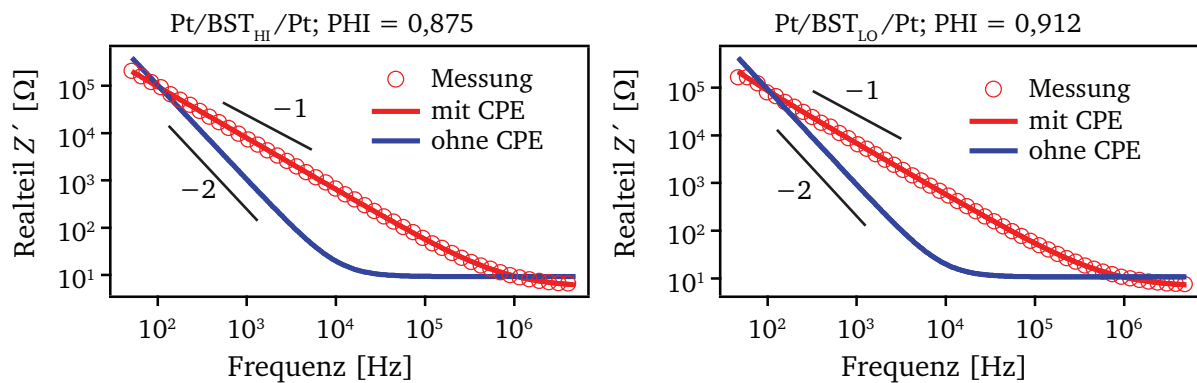


Abbildung 7.4: Auftragung des Realteils der Impedanz von Pt/BST/Pt-Systemen ohne angelegte Gleichspannung. Links ist ein System mit einer BST_{HI}-Dünnschicht und rechts ein System mit einer BST_{LO}-Dünnschicht dargestellt. Die Messungen an beiden Systemen können gut mit einem CPE nahe 0,9 angepasst werden, was in einer Verschiebung von $\partial \log Z' / \partial \log f$ von -2 (einfache Relaxationszeit) in Richtung -1 (symmetrische Verteilung von Relaxationszeiten) mündet. Die gefitteten Werte für PHI sind neben der Beschreibung der Schichtstrukturen gegeben. Die Messung wird dabei verglichen mit der Anpassung an die Ersatzschaltbilder, die in Abbildung 7.2 angegeben sind.

Für Pt/BST/Pt-Systeme erreicht R_p hohe Werte im Bereich von mindestens $10^{12} \Omega$ (siehe Abbildung 7.14), sodass für diese Systeme die Relaxationszeit τ so hoch ist, dass die Relaxation unterhalb des untersuchten Frequenzbereichs auftritt. Somit wird in Abbildung 7.4 nur der Verlauf von $Z'(f)$ bei Frequenzen oberhalb der inversen Relaxationszeit betrachtet, und die Steigung $\partial \log Z' / \partial \log f$ ist deutlicher erkennbar. Für den Fit mit dem Ersatzschaltbild ohne CPE bildet sich, wie bereits beschrieben, $\partial \log Z' / \partial \log f = -2$ aus. Diese Steigung ist weit entfernt von der durch die Messung erhaltenen Steigung im Bereich von $\partial \log Z' / \partial \log f \approx -1$. Somit kann darauf geschlossen werden, dass ein Pt/BST/Pt-System ebenso wie ein Pt/BST/ITO-System nicht anhand eines Ersatzschaltbildes, welches ausschließlich ideale Komponenten wie Widerstände und Kondensatoren beinhaltet, wiedergegeben werden kann. Erst das Hinzufügen eines CPE ermöglicht die Anpassung der Impedanzdaten über den gesamten durch die Messung erfassten Frequenzraum. Hierbei ergibt sich eine Abhängigkeit der Steigung des Realteils der Impedanz von dem Exponenten PHI mit der Beziehung $\partial \log Z' / \partial \log f = -2 + \text{PHI}$.

Ursachen für eine Verteilung von Relaxationszeiten

Aus den in Abbildung 7.3 und 7.4 gezeigten Fits mit den Ersatzschaltbildern aus Abbildung 7.2 folgt, dass ein Ersatzschaltbild, das aus einer parallelen Kombination von Kondensator, Widerstand und CPE besteht, die Messdaten von Pt/BST/Elektrode-Systemen mit ausreichender Genauigkeit für $f < \tau^{-1}$ und präzise für $f > \tau^{-1}$ wiedergeben kann. Das CPE beeinflusst je nach Lage der Frequenz relativ zur inversen Relaxationszeit τ entweder den Real- oder den Imaginärteil der Impedanz.

Aus der parallelen Kombination von R_p und CPE folgt, dass es zwei alternative Pfade bzw. Mechanismen für die Relaxation der Ströme bei angelegtem Wechselfeld geben muss. Eben diese Sichtweise wird auch von Maso und West bei der Betrachtung von Impedanzmessungen an BaTi_2O_5 -Einkristallen geteilt [66]. Als einer der beiden Mechanismen werden langreichweitige Hüpf-Prozesse der Ladungsträger angesehen, die beispielsweise in Form von Polaronen für den Gleichstromanteil am Stromtransport verantwortlich sind. Hierfür ist R_p der repräsentative Parameter, der nur bei ausreichender Injektion von Ladungsträgern eine Rolle zu spielen scheint (siehe Kapitel 7.2). Die Beschreibung des Ladungstransports über Polaronen ist für perowskitische Systeme wie BaTiO_3 , SrTiO_3 und deren Mischungen weit verbreitet und in den Grundlagen der elektrischen Eigenschaften von $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ in Abschnitt 2.3.3 beschrieben. Der zweite Mechanismus, der über das CPE beschrieben wird, wird als Basis für das Auftreten einer Verteilungsfunktion von Relaxationszeiten gesehen und bestimmt den vollständigen mit Impedanzmessungen untersuchten Frequenzbereich. Die Anpassung der in Abbildung 7.3 und 7.4 gezeigten Messdaten erfolgt über eine symmetrische Verteilung von Relaxationszeiten.

Für Pt/BST/Pt- sowie Pt/BST_{LO}/ITO-Systeme stimmen die Messungen mit der Anpassung durch ein CPE mit einer symmetrischen Verteilungsfunktion überein. Allerdings scheint dies für ein Pt/BST_{HI}/ITO-System bei Frequenzen unterhalb von τ^{-1} nicht der Fall zu sein. Dies ist in Abbildung 7.3 deutlich im Verlauf von $Z''(f)$ und der Ortslinie in der komplexen Ebene zu erkennen. Auch die Auftragung des Real- und des Imaginärteils der Admittanz (Y' und Y'') in Abbildung 7.5 zeigt eindeutig, dass ein CPE mit symmetrischer Verteilungsfunktion den Verlauf von $Y'(f)$ und $Y''(f)$ nicht exakt widerspiegeln kann. Bei Betrachtung des Realteils der Admittanz ist etwa

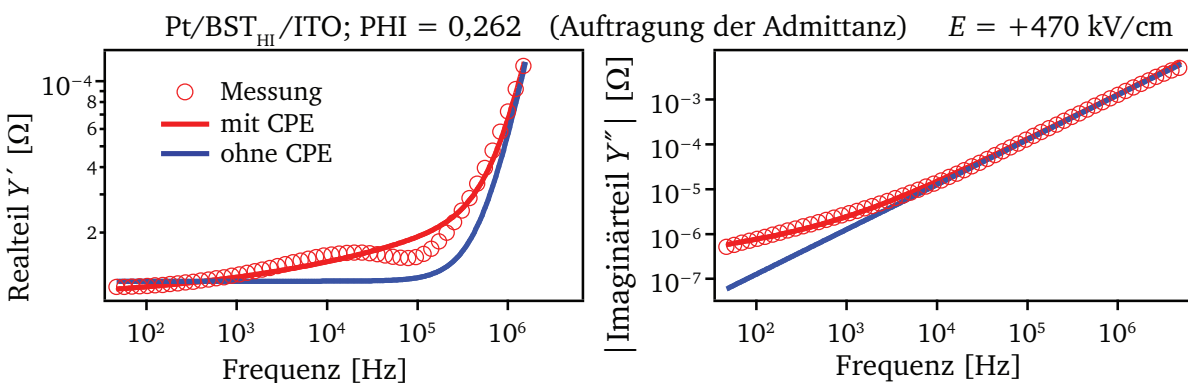


Abbildung 7.5: Auftragung von Real- und Imaginärteil der Admittanz für ein Pt/BST_{HI}/ITO-System mit PHI = 0,262. Dargestellt sind die gleichen Daten wie in Abbildung 7.3, jedoch in Admittanz-Schreibweise.

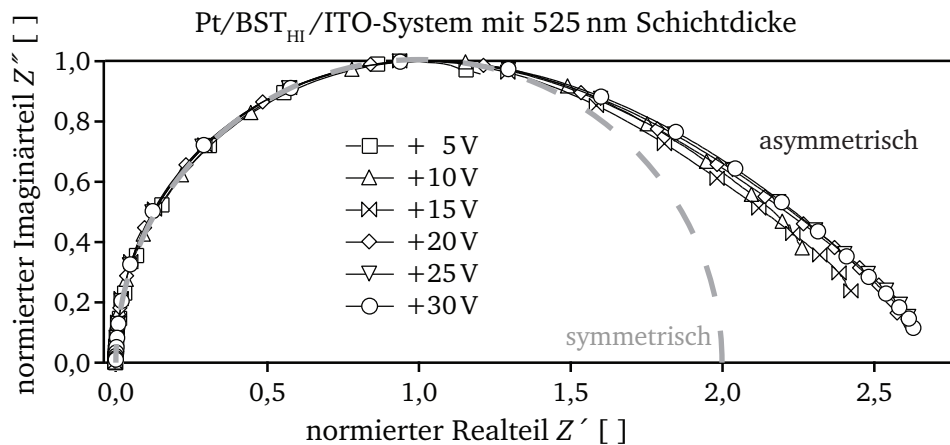


Abbildung 7.6: Verlauf der Ortslinie in komplexer Ebene für ein Pt/BST_{HI}/ITO-System bei Injektion über den BST/ITO-Kontakt. Für eine bessere Darstellung sind die Werte von Real- und Imaginärteil der Impedanz auf die Werte $Z'(\omega_0 = \tau^{-1})$ und $Z''(\omega_0 = \tau^{-1})$ normiert.

bei der gleichen Frequenz wie im Imaginärteil der Impedanz ein Maximum zu erkennen. Jedoch kann dieses nicht mit den zugrunde gelegten Ersatzschaltbildern angepasst werden. Auch durch das Hinzufügen eines CPE seriell oder parallel zum existierenden CPE konnte keine Verbesserung des Fits erreicht werden. Um dennoch einen Eindruck zu erhalten, weshalb die Anpassung nicht genau übereinstimmt, soll im Folgenden die Form der Ortslinie genauer betrachtet werden.

Wie in Kapitel 3.5 aufgezeigt, steigt die Frequenz bei Betrachtung der Ortslinie in Impedanz-Schreibweise zum Nullpunkt der komplexen Ebene an. Somit werden die Impedanzdaten bei niedrigen Frequenzen hervorgehoben, und der Informationsgehalt im Bereich hoher Frequenzen ist nicht erkennbar. Der Fit in Abbildung 7.3 ohne CPE liefert jeweils einen perfekten Halbkreis, dessen Maximum durch $\omega_0 = \tau^{-1} = (R_p C_p)^{-1}$ gegeben ist. Die gemessene Ortslinie des Pt/BST_{LO}/ITO-Systems weist nur eine geringe Abweichung von diesem idealen Halbkreis auf, da mit $\text{PHI} = 0,967$ der Frequenzbereich unterhalb der inversen Relaxationszeit nur geringfügig durch das CPE beeinflusst wird. Dagegen weist die gemessene Ortslinie des Pt/BST_{HI}/ITO-Systems (siehe Abbildung 7.3) eine deutliche Diskrepanz auf. Hierbei weist der Bereich vom Maximum der Ortslinie hin zu hohen Frequenzen durchaus die typische Form eines Halbkreises auf, während sich die Ortslinie für den Bereich zu niedrigen Frequenzen eher in der Form einer Geraden ausbildet. Neben Abbildung 7.3 ist dieser Verlauf in Abbildung 7.6 verdeutlicht. Allerdings zeigt die Anpassung in Abbildung 7.3 mit einem CPE, welches auf der Annahme einer symmetrischen Verteilung von Relaxationszeiten basiert, in diesem Bereich keinen linearen Verlauf. Dies lässt darauf schließen, dass für diese Betrachtung das Ersatzschaltbild aufgrund der Symmetrie der Verteilungsfunktion die Messung nicht optimal widerspiegeln kann.

Der schematische Verlauf der Ortslinie mit einer kreisförmigen und einer asymptotisch zur Realteil-Achse verlaufenden Hälfte der Ortslinie stimmt sehr gut mit dem in den Grundlagen beschriebenen Übergang einer symmetrischen Verteilungsfunktion zu einer asymmetrischen Verteilungsfunktion von Relaxationszeiten überein (vergleiche Abbildungen 2.10 und 7.6). Eine detaillierte Beschreibung von frequenzabhängigen Fits der Impedanz, die eine ähnliche Form ausbilden, ist von Macdonald in [60] gegeben. Folglich kann anhand des Verlaufs der Ortslinie in der komplexen Ebene

in den Abbildungen 7.3 und 7.6 davon ausgegangen werden, dass die symmetrische Verteilung von Relaxationszeiten im Fall eines Pt/BST_{HI}/ITO-Systems in eine asymmetrische Verteilungsfunktion übergeht. Weiterhin kann nach Abbildung 7.6 festgestellt werden, dass sich der asymmetrische Verlauf der Ortslinie spannungsunabhängig ausbildet. Dies weist darauf hin, dass die im Folgenden vorgestellten „Urbach states“ im Fall von raumladungsbegrenzten Strömen immer einen Einfluss auf den Ladungstransport ausüben. Um zu klären, wodurch der Übergang von einer symmetrischen zu einer asymmetrischen Verteilung von Relaxationszeiten resultiert, ist eine Betrachtung der Zustandsdichte im Bereich der Leitungsbandkante, die auf die erwähnten „Urbach states“ führt, in Kombination mit einem besseren Verständnis der Ursache einer Verteilungsfunktion notwendig.

Das Auftreten einer Verteilung von Relaxationszeiten ist eng mit Dipol-Dipol-Wechselwirkungen sowie der Ladungsverteilung um einen Dipol verknüpft [63]. Die Grundlage soll hierbei das Abschirmungsmodell von Jonscher bilden, welches in [71] ausführlich beschrieben ist. Bei diesem Modell werden ionische Dipole und deren ausgleichende, gegensätzliche Ladungen betrachtet. Über eine Betrachtung der beim Aufbau eines lokalen Feldes E_{lokal} wirkenden Felder wird die Notwendigkeit dieser ausgleichenden Ladungen ersichtlich. Hierbei kann E_{lokal} aus der Summe des von außen angelegten Feldes E_0 und den Feldern aller Ladungen, die im betrachteten Dielektrikum vorhanden sind, gebildet werden [38]. Diese Summe setzt sich aus dem externen Feld E_0 , dem vom Probenrand herrührenden Depolarisationsfeld E_1 , dem Lorentz-Hohlraum-Feld E_2 (Polarisation außerhalb einer um einen definierten Ort zentrierten Kugel) und dem Feld der Atome innerhalb des Hohlraums dieser Kugel E_3 zusammen [38]. Hierbei soll deutlich werden, dass aufgrund der zusätzlich zu E_0 auftretenden Felder Polarisationsladungen resultieren. Diese Ladungen befinden sich abhängig vom Ort und vom angelegten Feld in einem definierten Gleichgewicht, aus dem sie bei Anlegen eines Wechselfeldes gezwungen werden können [38].

Die Wartezeit, bis sich ein neuer Gleichgewichtszustand nach der Änderung des externen Feldes eingestellt hat, wird nun über die Beweglichkeit der Ladungsträger bestimmt. Je geringer die Beweglichkeit der Ladungsträger ist, desto länger dauert es, bis diese in den neuen Gleichgewichtszustand geflossen sind. Nach den Vorstellungen von Jonscher [71] und Schumacher [63] kann das in dieser Arbeit beobachtete Verhalten von BST-Dünnschichten nur erklärt werden, wenn diese Beweglichkeit ausreichend gering ist, da das Umklappen der Dipole als instantan angesehen werden kann. Weiterhin kann die Umverteilung der Ladungsträger mit einem Stromfluss gleichgesetzt werden, der zu einem Verlust führt. Ein nahezu frequenzunabhängiger Verlust kann allerdings nur resultieren, wenn eine breite Verteilung der Wartezeiten zum Erreichen des Gleichgewichtszustands angenommen wird, sodass frequenzunabhängig immer der gleiche Anteil der in das System eingebrachten Energie durch Stromfluss verloren geht [54, 71]. Dies soll mit der Beziehung 7-3 verdeutlicht werden [54].

$$\tan \delta(\omega) = \frac{\text{Energieverlust pro Radiant}}{\text{gespeicherte Energie}} = \cot\left(\frac{\text{PHI} \cdot \pi}{2}\right) \quad (7-3)$$

Die breite Verteilung von Relaxationszeiten kann bei Annahme von Hüpf-Prozessen der Ladungsträger drei mögliche Ursachen besitzen [63]. Diese sind eng verknüpft mit der Frequenz der Hüpf-

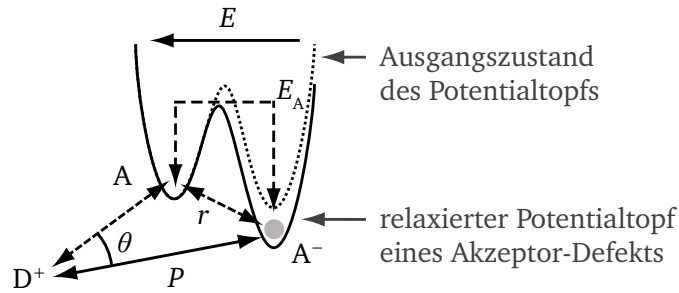


Abbildung 7.7: Darstellung der Dipolorientierung zwischen lokalisierten extrinsischen oder intrinsischen Defektpaaren bestehend aus Akzeptor (A) und Donator (D) [63]. Der Ladungstransport wird als thermisch aktiviert über einen Hüpf-Prozess beschrieben (siehe Gleichung 7-4). Zudem ist die Relaxation des Potentialtopfs aufgrund von Polarisierungseffekten dargestellt.

Versuche ν_{ph} , welche abhängig von der Phononenfrequenz ist, dem inversen Lokalisierungsradius α , dem Abstand zwischen Ausgangs- und Endzustand eines Hüpf-Prozesses r und der Aktivierungsenergie eines Hüpf-Prozesses E_A . Dies steht im Einklang mit Betrachtungen von Mott [262], der Marcus-Theorie [269] und dem Holstein-Modell [154, 155]. Formal soll hierzu die von Mott in [262] angegebene Gleichung 7-4 zur Beschreibung der Hüpf-Wahrscheinlichkeit von Ladungsträgern ν diskutiert werden.

$$\nu = \nu_{\text{ph}} \cdot \exp(-2\alpha r) \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (7-4)$$

Nach Gleichung 7-4 kann eine Verteilung der Hüpf-Wahrscheinlichkeit und damit von Relaxationszeiten über eine Verteilung von ν_{ph} , r bzw. α und E_A erfolgen. Am wahrscheinlichsten wird als Ursache für ein Curie-von Schweidler-Verhalten das Auftreten einer Verteilung von Energiebarrieren E_A zum Hüpfen der Ladungsträger angesehen. Schematisch ist der Hüpf-Prozess über eine Energiebarriere E_A in Verbindung mit lokalen ionisierten Akzeptor- oder Donator-Defektpaaren in Abbildung 7.7 nach [63] dargestellt. Hierbei wurde die Relaxation des Potentialtopfs aufgrund von Polarisierungseffekten berücksichtigt. Anhand des zugehörigen Donator-Defekts wird die Änderung der lokalen Polarisierung deutlich. Aufgrund der starken Coulomb'schen Wechselwirkungen ist der Ladungstransfer auf wenige Nachbarzustände begrenzt.

Als Energiebarriere für den Ladungstransport in den hier betrachteten BST-Dünnschichten kann die mittels Strom-/Spannungsmessungen (siehe Kapitel 6.4) ermittelte Aktivierungsenergie im Bereich von 0,65–0,72 eV angesehen werden. Mit der Erkenntnis, dass ein Pt/BST/Pt- und ein Pt/BST_{LO}/ITO-System anhand eines einzelnen CPE angepasst werden können und eine Verteilung von Aktivierungsenergien als Ursache für dieses CPE angenommen werden kann, folgt, dass diese Verteilungsfunktion von Aktivierungsenergien weitgehend symmetrisch sein muss. Bei einer starken Asymmetrie würde zu steigenden oder abfallenden Frequenzen eine Variation von PHI erwartet. Weiterhin kann die Notwendigkeit eines CPE zum Anpassen der Impedanzdaten als Nachweis dafür gesehen werden, dass sich die Ladungsträger in den hier betrachteten BST-Dünnschichten über Hüpf-Prozesse fortbewegen.

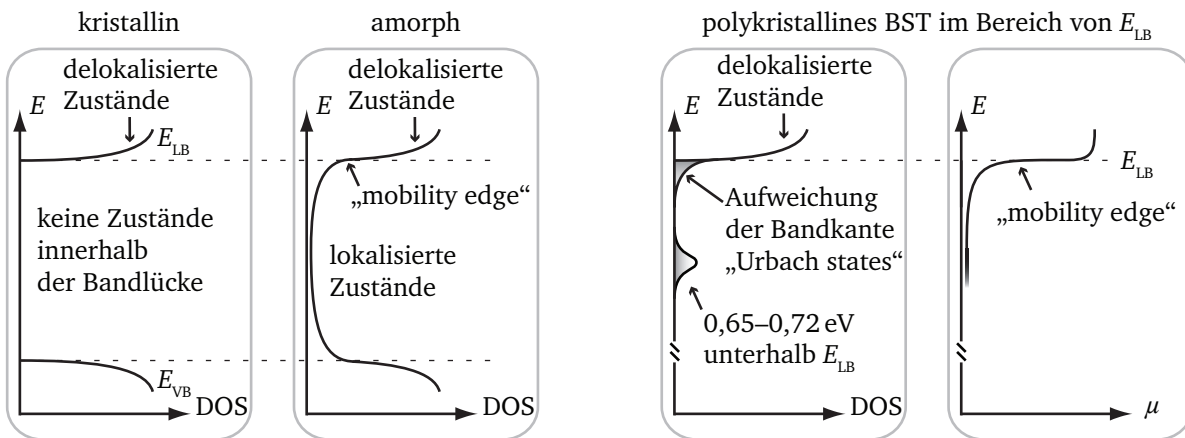


Abbildung 7.8: Links: Verlauf der Zustandsdichte (DOS) im Bereich des Leitungs- und Valenzbandes für ein kristallines und ein amorphes Material (nach [262, 270, 272, 273]). Ein kristallines Material weist keine Zustände innerhalb der Bandlücke auf. Für amorphe Materialien liegt aufgrund der Unordnung eine hohe Anzahl von lokalisierten Zuständen in der Bandlücke vor, was zu einer „mobility edge“ führt. Rechts: Schematische Darstellung der Zustandsdichte im Bereich der Leitungsbandkante für polykristalline Materialien wie die in dieser Arbeit betrachteten BST-Dünnschichten. Aufgrund der Fluktuationen im Bandverlauf kann eine gewisse Aufweichung der Bandkante erwartet werden, die jedoch weitaus weniger Zustände in der Bandlücke beinhaltet als im Fall eines amorphen Materials. Die Defektzustände, die für BST-Dünnschichten mittels temperaturabhängiger Strom-/Spannungsmessungen in Kapitel 6.4 etwa $0,65-0,72\text{ eV}$ unterhalb des Leitungsbandminimums gefunden wurden, sind ebenfalls eingezeichnet. Zudem ist der durch die „Urbach states“ resultierende Verlauf der Beweglichkeit μ von Ladungsträgern in Abhängigkeit der energetischen Lage eines Ladungsträgers dargestellt [262].

Nachdem die potentielle Ursache für eine symmetrische Verteilungsfunktion mit extrinsischen und intrinsischen Defektzuständen in Kapitel 6.4 herausgestellt wurde, soll nun ein Verständnis für den Übergang von einer symmetrischen zu einer asymmetrischen Verteilungsfunktion aufgebaut werden. Ausgangspunkt für die folgende Betrachtung soll wiederum Gleichung 7-4 bilden, wobei der inverse Lokalisierungsradius α sowie ν_{ph} noch nicht betrachtet wurden. Der Beitrag einer Verteilung der Frequenz von Hüpf-Versuchen ν_{ph} wird als weniger einflussreich angesehen, da dieser mit der Phononenfrequenz skaliert und kein Anhaltspunkt für eine Variation der Phononenfrequenz vorliegt. Die Variation des inversen Lokalisierungsradius kann jedoch über die nachfolgende Betrachtung lokalisierter Zustände unterhalb des Leitungsbandminimums erwartet werden.

Jedes Material mit Defekten zeigt Zustände innerhalb der Bandlücke. Als Grenzfälle zur Erläuterung der Existenz von Zuständen innerhalb der Bandlücke können ein kristallines und ein amorphes Material betrachtet werden, deren Verläufe der Zustandsdichten im Bereich des Leitungs- und Valenzbandes in Abbildung 7.8 links skizziert sind [270]. Für einen Einkristall mit quasi unendlicher Ausdehnung kann eine perfekte Ausbildung von Blochwellen angenommen werden, da eine perfekte Gitterperiodizität gegeben ist. Daraus resultiert eine sehr scharfe Bandkante und eine Bandlücke, die frei von Zuständen ist. Den Gegenpol bildet ein amorphes Material, das keine Fernordnung aufweist, sodass alle Zustände nach dem Anderson-Modell lokalisiert sind [262, 271]. Dies führt zu Zuständen innerhalb der Bandlücke, deren Dichte mit dem Abstand von Valenz- und Leitungsbandkante abnimmt.

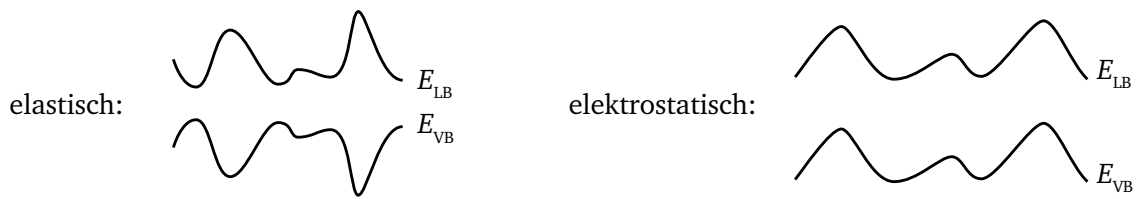


Abbildung 7.9: Schematische Darstellung der Verläufe von Leitungsbandminimum E_{LB} und Valenzbandmaximum E_{VB} aufgrund einer lokalen Variation der Dichte oder Zusammensetzung (elastisch) oder einer räumlichen Veränderung der Ladungsträgerdichte (elektrostatisch) nach [262].

Über die Betrachtung der Gitterperiodizität und Störungen der Gittersymmetrie können die Erkenntnisse, die zur Erläuterung der Zustandsdichten von kristallinen und amorphen Materialien beitragen, auf die in dieser Arbeit betrachteten texturierten BST-Dünnschichten mit (111)-Vorzugsrichtung angewandt werden, um den Verlauf der Zustandsdichte für diese Dünnschichten abzuschätzen. Zunächst gilt, dass der Kristallinitätsgrad der BST-Dünnschichten ausreichend hoch ist, dass sich Körner mit einer (111)-Vorzugsrichtung und einer Größe von 150–200 nm ausbilden und bei XRD-Messungen scharfe Reflexe zu beobachten sind (siehe Abbildung 2.24). Somit kann erwartet werden, dass die Zustandsdichte einer BST-Dünnschicht vergleichbar zu einem kristallinen Material nur wenige Zustände innerhalb der Bandlücke beinhaltet. Jedoch können Defekte wie Korngrenzen, intrinsische Punktdefekte oder Fremdatome die Gittersymmetrie soweit stören, dass die Aufspaltung in bindende und anti-bindende Zustände, die zur Ausbildung der Valenz- und Leitungsbandzustände führt, einer gewissen Verteilung unterworfen wird. Daraus resultieren lokalisierte Zustände, die auch als „tail states“ oder „Urbach states“ bezeichnet werden. Allgemein kann diese Aufweitung der Bandkanten elastisch über eine lokale Variation der Dichte oder der Zusammensetzung des abgetrennten Materials oder elektrostatisch über eine räumliche Veränderung der Ladungsträgerdichte begründet werden [262]. Die Verläufe von Leitungsbandminimum E_{LB} und Valenzbandmaximum E_{VB} sind für beide Fälle in Abbildung 7.9 dargestellt.

BST-spezifisch lassen sich als Gründe eine Variation der Fremdatomkonzentration, lokale Verspannungen aufgrund des Wachstumsprozesses im Nichtgleichgewicht und unterschiedlicher thermischer Ausdehnung von Substrat und Schicht, eine Variation der Sauerstoffleerstellenkonzentration [263], Stapelfehler, intrinsische Defekte und Korngrenzen aufführen. Dies führt jeweils zu einer Variation der Bindungslängen im ionischen Kristall. Im Fall einer Erhöhung der Bindungslänge resultiert daraus ein weniger starkes Überlappen der Orbitale zweier benachbarter Atome. Bezüglich der Sauerstoffleerstellen wurde von Alema diskutiert, dass eine höhere Sauerstoffleerstellenkonzentration zu einer Aufweitung des Gitters führt, da die anziehende Wirkung des Sauerstoffs zwischen zwei Titanatomen in der Titan-Sauerstoff-Kette verloren geht [263]. Über XRD-Messungen konnte Alema zudem zeigen, dass die betrachteten $\text{Ba}_{0,45}\text{Sr}_{0,55}\text{TiO}_3$ -Dünnschichten eine höhere Gitterkonstante (0,3968–0,3972 nm) als das Ausgangsmaterial (0,3965 nm) aufweisen.

In Abbildung 7.8 rechts ist der für texturierte BST-Dünnschichten vorgeschlagene Verlauf der Zustandsdichte im Bereich des Leitungsbandminimums dargestellt. Neben den Defektzuständen, die etwa 0,65–0,72 eV unterhalb des Leitungsbandminimums liegen, sind auch die „Urbach states“ eingezeichnet. Auf der Basis dieser Zustandsdichte wird von Mott auch ein Verlauf der Beweglichkeit

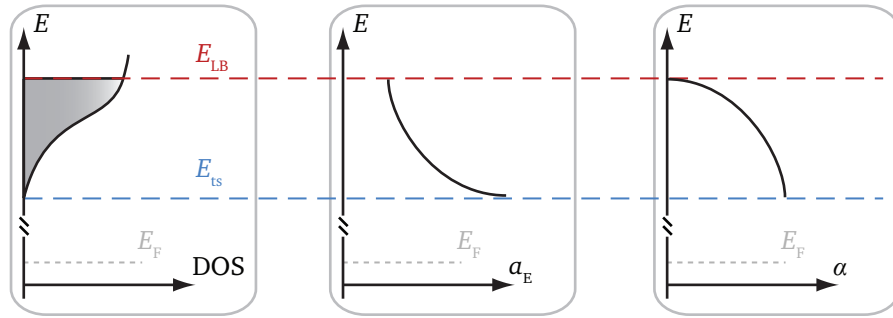


Abbildung 7.10: Links: Auftragung der Zustandsdichte im Bereich der „mobility edge“. Mitte: Variation des gemittelten Abstands a_E zwischen lokalisierten Zuständen. Dieser Abstand variiert mit der Energie und kann mit dem Abstand zwischen zwei Atomen a gleichgesetzt werden. Unterhalb der „mobility edge“ gilt $a_E > a$. Rechts: Darstellung des inversen Lokalisierungsradius α . Alternativ kann dies auch über die Abklinglänge der lokalisierten Zustände α^{-1} ausgedrückt werden [262].

eines Ladungsträgers in Abhängigkeit seiner energetischen Lage angegeben, der ebenfalls in Abbildung 7.8 rechts angegeben ist. Da die Beweglichkeit in diesem Bereich stark von der energetischen Lage eines Ladungsträgers abhängt, wird der Übergang von lokalisierten zu delokalisierten Zuständen auch als „mobility edge“ bezeichnet. Das Verständnis für die Erhöhung der Beweglichkeit im Bereich der „mobility edge“ ist fundamental für das Verständnis einer asymmetrischen Verteilungsfunktion und einer von der Ladungsträgerdichte abhängigen Beweglichkeit, die in Kapitel 8 zur Simulation von raumladungsbegrenzten Strömen genutzt wird.

Für „Urbach states“ gilt, dass der gemittelte Abstand a_E zwischen den lokalisierten Zuständen größer als der Gitterabstand a des kristallinen Materials ist. Da mit zunehmendem Abstand vom Leitungsbandminimum E_{LB} die Zustandsdichte abnimmt, steigt a_E mit steigendem Abstand zu E_{LB} an. Dies ist in Abbildung 7.10 dargestellt. Simultan mit dem Anstieg von a_E nimmt auch die Lokalisierung eines Zustands zu, die über die Abklinglänge α^{-1} ausgedrückt werden kann. In Abbildung 7.10 ist jedoch der inverse Lokalisierungsradius α dargestellt, da dieser über $\nu \propto \exp(-2ar)$ in die Hüpf-Wahrscheinlichkeit von Ladungsträgern ν eingeht (siehe Gleichung 7-4). Somit ergibt sich mit sinkendem α eine Steigerung von ν und folglich der Beweglichkeit der Ladungsträger, was in Abbildung 7.8 dargestellt wurde. Die Asymmetrie von α mit E kann schließlich herangezogen werden, um das Auftreten einer asymmetrischen Verteilung von Relaxationszeiten zu erklären. Diese Betrachtung macht auch deutlich, dass eine Asymmetrie nur erwartet werden kann, wenn die energetische Lage der mobilen Ladungsträger nahe am Leitungsband zu finden ist, was nur gegeben ist, wenn ausreichend Ladungsträger in dem Material vorhanden sind und das Fermi-niveau entsprechend hoch liegt. Daraus resultiert als wichtige Schlussfolgerung, dass ein zunehmender Einfluss der „Urbach states“ die Beweglichkeit der Ladungsträger erhöhen kann.

Für die BST-Dünnschichten ist eine Steigerung der Beweglichkeit nur zu erwarten, wenn ausreichend Überschussladungsträger vorhanden sind, sodass hierfür nur Pt/BST/ITO-Systeme mit Ohm'schem Kontakt in Betracht kommen. Weiterhin darf die symmetrische Verteilung von E_A nicht die asymmetrische Verteilung von α überlagern. Für Pt/BST_{HI}/ITO-Systeme wird bei Injektion von Ladungsträgern über den BST/ITO-Kontakt eine asymmetrische Verteilung von Relaxationszeiten beobachtet, sodass hier davon ausgegangen werden kann, dass der Einfluss von α auf den Ladungstransport

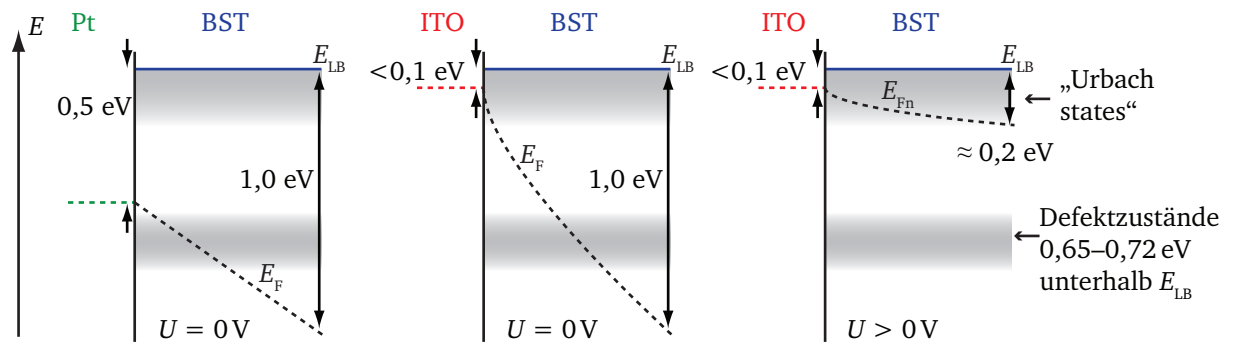


Abbildung 7.11: Entwicklung des Abstands von Leitungsbandminimum E_{LB} zu Ferminiveau E_F be- ginnend von einem BST/Pt- und einem BST/ITO-Kontakt. Hierbei werden alle Werte auf $E_{LB}(x) = 0$ innerhalb der BST-Dünnschicht bezogen und ausschließlich der relative Abstand von E_{LB} zu E_F betrachtet. Links: BST/Pt-Kontakt mit einer Barriere von 0,5 eV für ein unausgeheiztes System. Es ist kein Einfluss der „Urbach states“ auf die Beweglichkeit der Ladungsträger zu erwarten, da sich das Ferminiveau permanent weit unterhalb dieser Zustände befindet. Mitte: BST/ITO-Kontakt ohne angelegte Spannung. Es kann mit einem Einfluss der „Urbach states“ in einem kleinen Bereich nahe des BST/ITO-Kontakts gerechnet werden. Rechts: BST/ITO-Kontakt mit angelegter Spannung und Injektion von Ladungsträgern über den ITO-Kontakt. Aufgrund der Injektion von Überschussladungsträgern muss nun das Quasi-Ferminiveau der Elektronen E_{Fn} diskutiert werden. Der Abstand von E_{Fn} zu E_{LB} steigt mit dem Abstand vom ITO-Kontakt an. Aufgrund der raumladungsbegrenzten Ströme herrscht im gesamten Bauteil eine hohe Dichte von Überschussladungsträgern, sodass E_{Fn} nahe an E_{LB} liegt und der Einfluss von „Urbach states“ zum Tragen kommen kann.

überwiegt. Für Pt/BST_{LO}/ITO-Systeme scheint jedoch die Verteilung von E_A zu dominieren, da die Anpassung mit einer symmetrischen Verteilung hinreichend ist. Dies ist nachvollziehbar, da hier nach Kapitel 6.2.3 eine deutlich höhere Fallendichte bestimmt wurde. Im Folgenden soll die Unterscheidung von Pt/BST/Pt- und Pt/BST/ITO-Systemen mit Hilfe der räumlichen Variation des Abstands von Leitungsbandminimum E_{LB} zu Ferminiveau E_F verdeutlicht werden. Hierbei werden alle Werte auf $E_{LB}(x) = 0$ innerhalb der BST-Dünnschicht bezogen und ausschließlich der relative Abstand von E_{LB} zu E_F betrachtet. Auf die Aufstellung eines vollständigen Banddiagramms wird in dieser Arbeit verzichtet, da der exakte Verlauf des Ferminiveaus nicht bekannt ist.

Zunächst soll in Abbildung 7.11 links ein Pt/BST/Pt-System mit Hilfe des Modells der in Abbildung 7.8 vorgeschlagenen Zustandsdichte von BST-Dünnschichten diskutiert werden. Hierbei wird nur ein unausgeheizter BST/Pt-Kontakt diskutiert, da in diesem Fall die Barriere der Elektronen von $\varphi_B = 0,5 \text{ eV}$ [80] am kleinsten ist und somit E_F näher an E_{LB} liegt. Die „Urbach states“, die eine asymmetrische Verteilungsfunktion bedingen, sind direkt unterhalb von E_{LB} zu finden. Die Defektzustände, die eine symmetrische Verteilungsfunktion bewirken, sind im Bereich von 0,65–0,72 eV unterhalb von E_{LB} über einen schattierten Bereich eingefügt. Der Verlauf von E_F wird als linear angenommen, da die Anzahl intrinsischer Ladungsträger in BST als sehr gering angesehen werden kann und BST somit als Isolator behandelt wird. Aufgrund der geringen Ladungsträgerkonzentration durch injizierte Ladungsträger kann davon ausgegangen werden, dass bei Raumtemperatur das Ferminiveau unabhängig von der angelegten Spannung stets weit genug unterhalb des Leitungsbandes liegt. Folglich kann der Einfluss der Aufweichung der Leitungsbandkante, infolge derer eine Erhöhung der Beweglichkeit von Ladungsträgern erwartet werden könnte, vernachlässigt werden. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass die Beweglichkeit eines Ladungsträgers rein durch eine sym-

metrische Zustandsdichte und folglich E_A beeinflusst wird. Somit kann die Beweglichkeit in einem Pt/BST/Pt-System als konstant angesehen werden. Dies deckt sich sehr gut mit der beobachteten symmetrischen Verteilungsfunktion von Relaxationszeiten eines Pt/BST/Pt-Systems.

Im Fall der Betrachtung von Pt/BST/ITO-Systemen gestaltet sich die Situation aufgrund des Ohm'schen Charakters des BST/ITO-Kontakts mit einer Elektronenbarriere von weniger als 0,1 eV jedoch anders. Hierbei kann zumindest im Bereich des BST/ITO-Kontakts von einem weitreichenden Einfluss der Zustände in der Nähe der Leitungsbandkante ausgegangen werden. Weiterhin kann erwartet werden, dass mit zunehmender Spannung und folglich erhöhter Injektion von Überschussladungsträgern der Beitrag der „Urbach states“ zur Beweglichkeit der Ladungsträger zunimmt. In [Abbildung 7.11](#) Mitte ist hierfür der Fall ohne angelegte Spannung und in [Abbildung 7.11](#) rechts der Fall einer Ladungsträgerinjektion über den BST/ITO-Kontakt skizziert. Der Einflussbereich der „Urbach states“ und der Defektzustände ist wiederum durch einen schattierten Bereich unterhalb des Leitungsbandminimums angedeutet.

Wird ein Pt/BST/ITO-System ohne angelegte Gleichspannung betrachtet, so kann davon ausgegangen werden, dass die Beweglichkeit der Ladungsträger nur geringfügig im Bereich des BST/ITO-Kontakts durch Ladungsträger, die Zustände nahe E_{LB} besetzen, modifiziert wird. Innerhalb des Großteils der BST-Dünnschicht kann die Beweglichkeit jedoch als unabhängig von der Ladungsträgerkonzentration erwartet werden, sodass in diesem Spannungsbereich keine signifikante Abweichung des frequenzabhängigen Impedanzverhaltens von Pt/BST/ITO-Systemen im Vergleich zu Pt/BST/Pt-Systemen auftreten sollte. Dieses Bild entspricht somit dem in [Abbildung 7.1](#) dargestellten frequenzabhängigen Verhalten mit $\partial \log Z' / \partial \log f \approx -1$. Dass jedoch geringe Abweichungen deutlich werden, zeigt sich bei einem Vorgriff auf die Auswertung einer Gruppe von Proben in Bezug auf PHI und T in [Abbildung 7.15](#). Auch ohne angelegte Gleichspannung wird PHI für Pt/BST/ITO-Systeme aus dem für Pt/BST/Pt-Systeme gefundenen Bereich von 0,8–0,9 je nach BST-Targetmaterial zu höheren oder niedrigeren Werten verschoben.

Bei Injektion von Elektronen über den BST/ITO-Kontakt kann nun erwartet werden, dass der Einfluss der Leitungsbandkante mit sinkender Frequenz stärker zum Tragen kommt, da dann der kapazitive Charakter der BST-Dünnschichten zunehmend verloren geht. Folglich nähert sich der Phasenwinkel Werten nahe 0 an und es wird eine höhere Ladungsträgerkonzentration im BST und damit ein höher liegendes Quasi-Ferminiveau erreicht. Daraus folgend kann nach [Abbildung 7.8](#) auch eine höhere Beweglichkeit der Ladungsträger angenommen werden. Wie in [Abbildung 7.6](#) gezeigt, ist die Asymmetrie unabhängig von der Höhe der angelegten Spannung, sodass die „Urbach states“ die Beweglichkeit der Ladungsträger unabhängig von der angelegten Spannung stets in der gleichen Weise beeinflussen.

Aus den Impedanzmessungen lässt sich folgern, dass der Ladungsträgertransport in BST-Dünnschichten, der nach [Kapitel 6.4](#) als Hüpfprozess mit einer Aktivierungsenergie von 0,65–0,72 eV identifiziert wurde, über lokalisierte Zustände unterhalb des Leitungsbandminimums ablaufen muss. Somit wird die Beweglichkeit eines Ladungsträgers nicht nur durch den Aktivierungsterm E_A , sondern auch über den Grad der Lokalisierung eines Zustands bestimmt. Da davon auszugehen ist, dass die Zustände aufgrund der Energieminimierung der Reihe nach von den energetisch

niedrig liegenden zu den energetisch höher liegenden Zuständen aufgefüllt werden, werden für Pt/BST/Pt-Systeme überwiegend stark lokalisierte Zustände zum Ladungstransport genutzt. Dies liegt in der geringen Anzahl von Ladungsträgern in der BST-Dünnschicht aufgrund des sperrenden BST/Pt-Kontakts begründet. Hierbei ist der inverse Lokalisierungsradius α groß und annähernd unabhängig von E . Bei einem Pt/BST/ITO-System und Injektion über den BST/ITO-Kontakt kann eine hohe Dichte von Überschussladungsträgern erwartet werden, sodass hier Zustände mit geringerem α besetzt werden können, was zu einer erhöhten Beweglichkeit führt. Mit steigender Ladungsträgerdichte kann erwartet werden, dass die Beweglichkeit der Ladungsträger ansteigt, bis die Beweglichkeit erreicht ist, die ein Ladungsträger im Leitungsband erfahren würde („mobility edge“). Dies bedeutet auch, dass alle Ladungsträger in BST-Dünnschichten eine im Vergleich zum reinen Bandtransport verminderte Beweglichkeit aufweisen. Folglich lassen sich die geringen Beweglichkeiten in BST-Dünnschichten ($< 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [133] und diese Arbeit) im Vergleich zu Einkristallen ($0,5\text{--}5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [126, 128–130]) auf das Vorhandensein von „Urbach states“ zurückführen. Für Einkristalle kann der Einfluss von „Urbach states“ aufgrund des hohen Kristallinitätsgrads vernachlässigt werden, sodass sich hier ein Ladungsträger unabhängig von der Ladungsträgerdichte immer im Leitungsband fortbewegt. Es kann erwartet werden, dass der hier beschriebene Einfluss der Ladungsträgerdichte auf die Beweglichkeit neben der Fallendichte einen prägenden Einfluss auf die Strom-/Spannungscharakteristik ausübt. Hierfür sei auf die numerischen Simulationen von raumladungsbegrenzten Strömen in Pt/BST_{HI}/ITO-Systemen in Kapitel 8 verwiesen.

Aktivierungsenergie des Transportprozesses

Im Folgenden soll über temperaturabhängige Impedanzmessungen eine experimentelle Abschätzung der Aktivierungsenergie E_A des Ladungsträgertransports vorgestellt und ein Vergleich zu den Ergebnissen aus den Strom-/Spannungsmessungen (siehe Kapitel 6.4) geführt werden. Es soll ein Pt/BST_{HI}/ITO-System betrachtet werden. Bei Injektion über einen BST/ITO-Kontakt ist die Bestim-

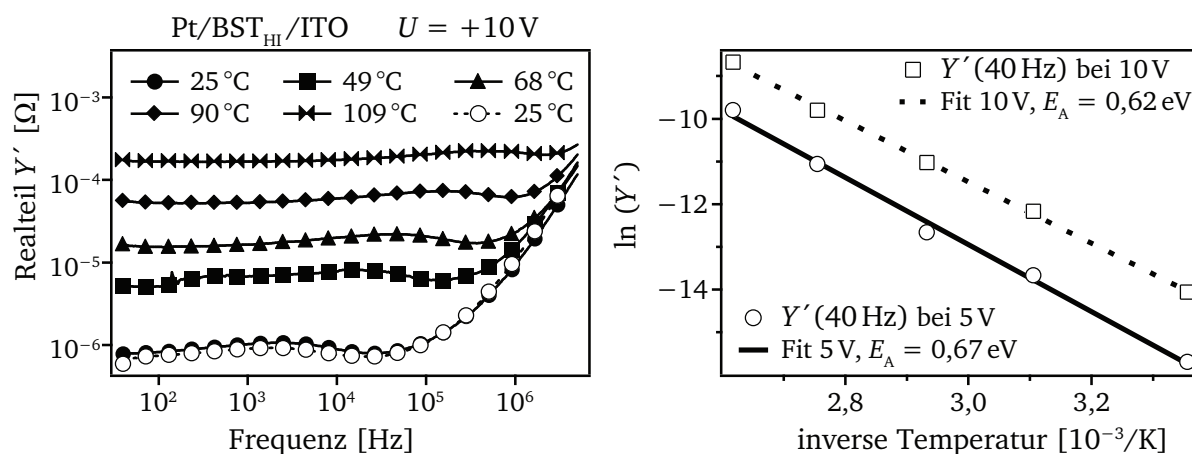


Abbildung 7.12: Auftragung des Realteils der Admittanz für ein Pt/BST_{HI}/ITO-System in Abhängigkeit der Temperatur. Bei Auftragung des Arrheniusplots in der Form $Y' \propto \exp(-E_A/k_B T)$ ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $E_A = 0,67 \pm 0,02 \text{ eV}$ für eine Gleichspannung von 5 V und $E_A = 0,62 \pm 0,01 \text{ eV}$ bei 10 V. Die Werte für Y' wurden bei 40 Hz abgelesen.

mung von E_A möglich, da in diesem Fall für ausreichend niedrige Frequenzen ein resistives Verhalten beobachtet werden kann. In Abbildung 7.12 links ist der Verlauf des Realteils der Admittanz $Y'(f)$ eines Pt/BST_{HI}/ITO-Systems für bestimmte Temperaturen bei einer positiven Gleichspannung von 10 V dargestellt. Der jeweilige Wert für $Y'(T)$ wurde bei 40 Hz abgelesen. Weiterhin ist in Abbildung 7.12 rechts der Arrheniusplot in der Form $Y' \propto \exp(-E_A/k_B T)$ für die Gleichspannungen 5 V und 10 V dargestellt. Es kann eine Aktivierungsenergie von $E_A = 0,67$ eV bzw. $E_A = 0,62$ eV bestimmt werden.

Die erhaltenen Werte fügen sich außerordentlich gut in die mittels Strom-/Spannungsmessungen bestimmten Aktivierungsenergien ein. Auch hier wird eine zu höheren Spannungen abnehmende Aktivierungsenergie erhalten. Möglicherweise bewirkt hierbei eine Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit mit steigender Injektion von Überschussladungsträgern eine Senkung der Aktivierungsenergie. Allerdings lassen sich die durch Temperatur und Ladungsträgerkonzentration bewirkten Effekte auf den Stromtransport nur schwer trennen. Als Ansatz für ein besseres Verständnis der Einflussgrößen sollte die Simulation der Strom-/Spannungscharakteristik in Abhängigkeit der Temperatur gesehen werden.

Kurzfassung des allgemeinen frequenzabhängigen Verlaufs von Impedanzdaten

Zum Abschluss der phänomenologischen Beschreibung der Frequenzabhängigkeit von Impedanzdaten, die ein Curie-von Schweidler-Verhalten aufweisen bzw. sich nach der von Jonscher beschriebenen Universalität verhalten, ist in Abbildung 7.13 eine Übersicht der relevanten Größen beschrieben. Dieses Verhalten wird mit dem Debye-Verhalten verglichen, welches in diesem Fall durch ein ideales RC-Glied ausgedrückt wird. Betrachtet wird der Einfluss von PHI auf den Relaxationsstrom $j(t)$, den Real- und Imaginärteil der Impedanz (Z' und Z''), die Kapazität C (äquivalent zu ϵ_r , solange die Kapazität des Bauteils ausschließlich durch das Dielektrikum beeinflusst wird) und den Verlusttangens ($\tan \delta = D$) sowie auf die Ortslinie. Deutlich wird das Curie-von Schweidler-Verhalten durch die Veränderung der Steigung des Real- und Imaginärteils der Impedanz in Abhängigkeit von PHI bzw. der Variation des Winkels im Ansatz des Halbkreises in der komplexen Ebene. Die Einflüsse bei hohen Frequenzen, ausgedrückt durch einen weiteren seriellen Widerstand, sollen nicht berücksichtigt werden. Anzumerken ist auch, dass das RC-Glied, wie in Abbildung 2.6 angegeben, eigentlich aus C_1 , C_2 und R besteht. Für die in diesen Arbeiten betrachteten Proben besitzt jedoch C_2 keine Relevanz, da R sehr groß ist. Dies wurde bereits in den Grundlagen bei der Betrachtung von Abbildung 2.7 herausgestellt.

Abbildung 7.13 soll vor allem zeigen, dass eine Betrachtung der Steigung von Real- und Imaginärteil bei doppellogarithmischer Auftragung einen direkten Hinweis darauf liefert, ob ein betrachtetes System über ideale Komponenten wiedergegeben werden kann oder ein CPE notwendig ist. Werte für PHI nahe 1 beeinflussen hierbei weitestgehend den Realteil bei Frequenzen oberhalb einer bestimmten Frequenz, bei der Relaxation eintritt. Dagegen weisen Systeme mit PHI nahe 0 klare Abweichungen von dem idealen Verhalten bei Frequenzen unterhalb der Relaxationsfrequenz auf, wenn der Imaginärteil betrachtet wird. Wird dieses Erkenntnis auf den Verlauf der Ortslinie übertragen und daran erinnert, dass der Frequenzverlauf der Ortslinie bei Impedanz-Schreibweise

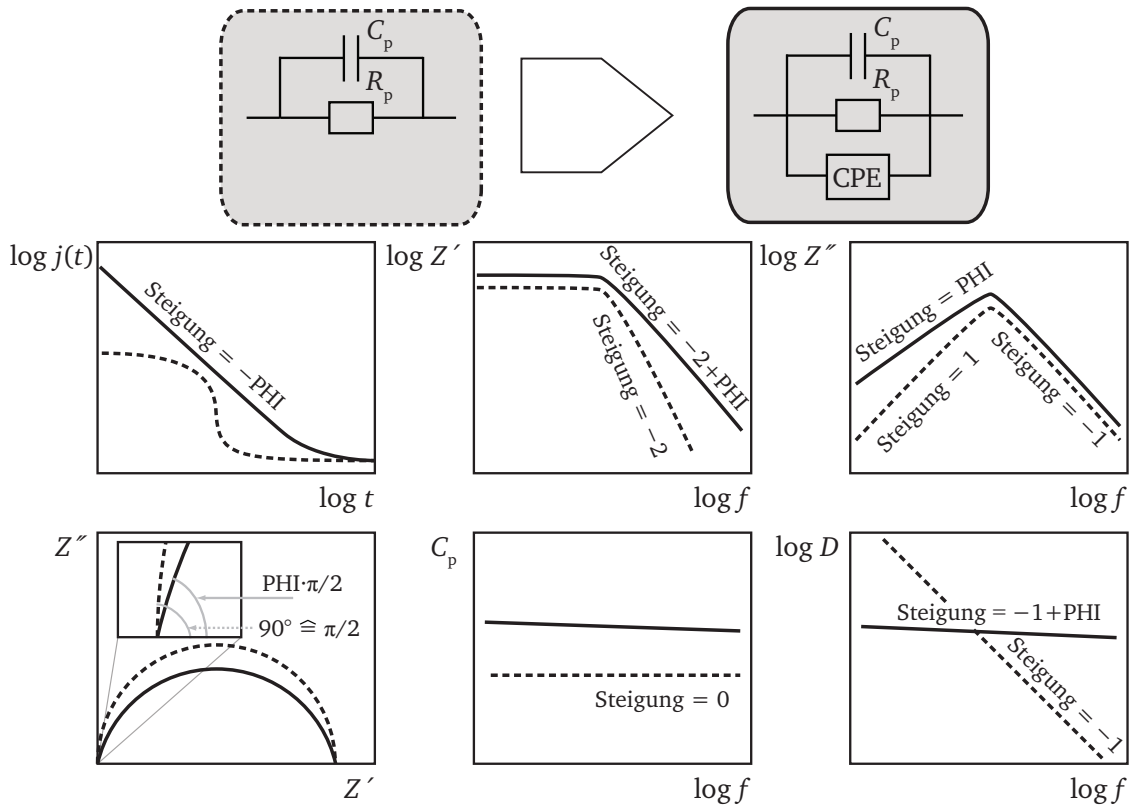


Abbildung 7.13: Schematischer Vergleich von Debye- (gestrichelte Linien) und Curie-von Schweidler- (durchgezogene Linien) Verhalten durch Auftragung des Relaxationsstroms in Abhängigkeit der Zeit und Auftragung der Frequenzabhängigkeit von Impedanz Z' und Z'' . Die Auswirkungen auf die einzelnen Größen durch Einfügen eines CPE werden über den Parameter PHI (siehe Gleichung 2-24) beschrieben. Dies gilt ausschließlich für $0 < \text{PHI} < 1$.

zum Nullpunkt ansteigt (siehe Abbildung 3.7), dann kann der Einfluss von PHI auf den für Debye-Verhalten idealen Halbkreis diskutiert werden. Da PHI nahe 1 den Frequenzbereich oberhalb der Relaxationsfrequenz beeinflusst, die im Maximum des Halbkreises zu finden ist, wirkt sich dies vorwiegend auf den Bereich kleiner Werte von Z' (hohe Frequenzen) aus. Dies hat zur Folge, dass der Winkel, mit dem die Ortslinie auf die Z' -Achse trifft, von $\pi/2$ auf $\text{PHI} \cdot \pi/2$ abgesenkt wird. Für PHI nahe 0 gilt Vergleichbares, jedoch nun für Werte von Z' oberhalb des Maximums des Halbkreises (niedrige Frequenzen). Beim Übergang von einer symmetrischen zu einer asymmetrischen Verteilung von Relaxationszeiten verändert sich zudem eine Seite des Halbkreises annähernd zu einer Geraden, die asymptotisch zu $\text{PHI} \cdot \pi/2$ verläuft. Weiterhin ist in Abbildung 7.13 ersichtlich, dass der Verlustfaktor D mit steigendem PHI zunehmend unabhängig von der Frequenz wird. Dies wird nach Jonscher als „flacher“ Verlust bezeichnet [61, 71].

Somit liefert die Betrachtung von $Z'(f)$ und $Z''(f)$ eindeutige Informationen, wie stark das zugrundeliegende Ersatzschaltbild und folglich das Materialverhalten durch eine Verteilung von Relaxationszeiten – ausgedrückt über ein CPE – beeinflusst ist. Ebenso lässt sich eine Aussage treffen, ob ein System eine symmetrische oder asymmetrische Verteilung von Relaxationszeiten aufweist.

7.2 Quantitative Auswertung frequenzabhängiger Impedanzmessungen

Das frequenzabhängige Verhalten von Pt/BST/Elektrode-Systemen wird durch ein CPE bestimmt, welches über die Parameter PHI und T charakterisiert werden kann. Weiterhin sind nach Abbildung 7.2 die Komponenten C_p als Kapazität des BST-Kondensators, R_p als Widerstand des Leckstroms, R_s als serieller Widerstand der Elektroden und L als durch den Messaufbau bedingte Induktivität zur vollständigen Beschreibung der Frequenzabhängigkeit der Impedanzdaten notwendig. In diesem Abschnitt soll der Einfluss der oberen Elektrode und des BST-Targetmaterials auf die Ausprägung der verschiedenen Komponenten gezeigt werden und mit dem vorgestellten physikalischen Konzept von Defektzuständen nahe der Fermienergie E_F und einer Aufweichung des Leitungsbandminimums E_{LB} in Einklang gebracht werden.

Bei den Fits hat sich herausgestellt, dass die bestimmte Induktivität entweder im Bereich von $< 2 \cdot 10^{-7}$ H oder häufig unbestimmbar klein vorliegt, sodass deren Einfluss vernachlässigt werden kann. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass der parallele Widerstand R_p nur für Pt/BST/ITO-Systeme genau bestimmt werden kann, während für Pt/BST/Pt-Systeme nur eine untere Grenze angegeben werden kann. Dies lässt sich daran verdeutlichen, dass im gemessenen Frequenzraum für Pt/BST/Pt-Systeme keine Relaxation auftritt. Auch für Frequenzen unterhalb von 40 Hz, welches die untere Grenze des in dieser Arbeit genutzten Messgeräts Agilent 4294A darstellt, kann eine Relaxation zunächst nicht erwartet werden. Hierfür wurde ein Pt/BST_{LO}/Pt-System mit einem Gerät des Typs Zahner IM6 charakterisiert, welches Frequenzmessungen bis 10^{-3} Hz erlaubt. In Abbildung 7.14 sind hierfür die Messungen von Z' und Z'' beider Messgeräte an derselben Probe gegenübergestellt. Es werden vergleichbare Ergebnisse erhalten, wobei das Agilent 4294A eine geringere Streuung der Messwerte aufweist. Das Zahner IM6 ermöglicht hingegen eine bessere Bestimmung der unteren Grenze von R_p im Bereich von 10^{12} Ω über einen Fit der Impedanzdaten. Diese Messung wurde ausschließlich ohne angelegte Spannung und nur für diese Probe durchgeführt, da Messungen bis in den Bereich von 10^{-3} Hz sehr lange dauern. Somit ist es über einen

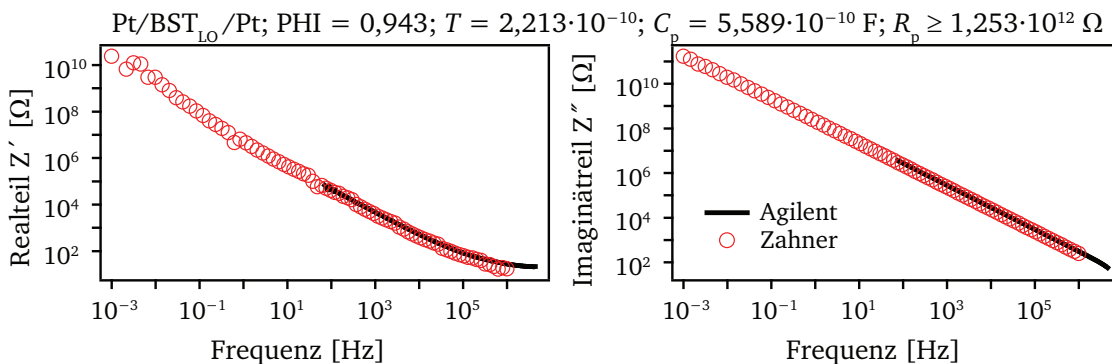


Abbildung 7.14: Darstellung einer Impedanzmessung an einem Pt/BST_{LO}/Pt-System gemessen mit dem sonst verwendeten Agilent 4294A im Vergleich zu einem Zahner IM6. Letzteres Messgerät besitzt zwar eine geringere Genauigkeit, ermöglicht aber das Messen zu niedrigeren Frequenzen bis 10^{-3} Hz. Es wurde keine zusätzliche Gleichspannung angelegt. Die Parameter zum Fit der Messdaten des IMP6 sind in der Abbildung angegeben. Da sich für kleine Frequenzen kein Plateau in Z' ausbildet, kann für R_p nur eine untere Grenze von 10^{12} Ω angegeben werden.

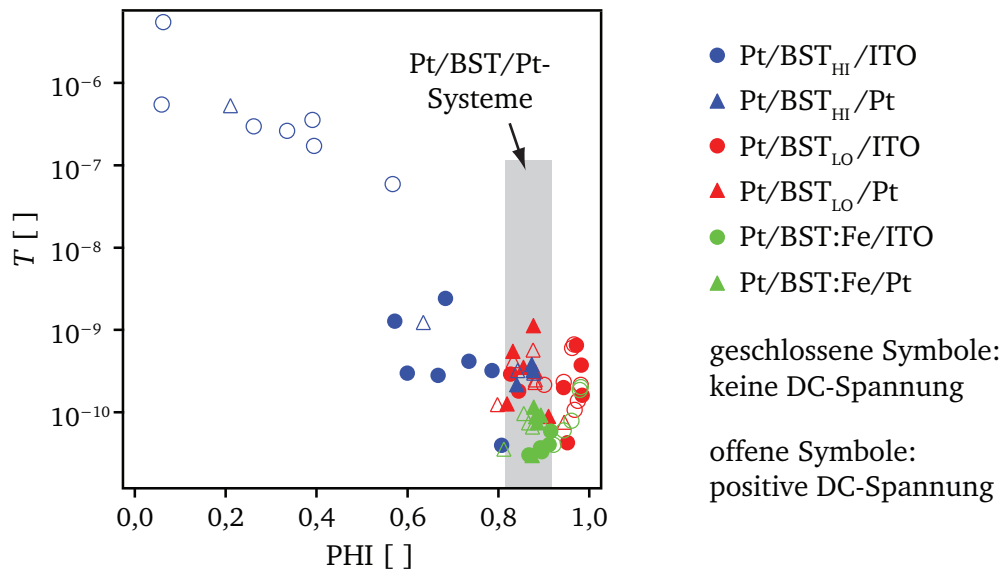


Abbildung 7.15: Auftragung der durch Fitten mit LEVMW erhaltenen Werte PHI und T , die die Eigenschaften eines CPE widerspiegeln. Unterschieden werden die drei Targets BST_{HI} (blau), BST_{LO} (rot) und BST:Fe (grün), die obere Elektrode (ITO bzw. Pt) und die angelegte DC-Spannung (offene oder geschlossene Symbole).

Fit der Impedanzdaten von Pt/BST/Pt-Systemen nicht möglich, einen Wert für R_p zu bestimmen. Gleiches gilt auch teilweise für die Pt/BST/ITO-Systeme ohne angelegte Spannung, da bei diesen Systemen ebenfalls beobachtet wurde, dass die Injektion von Ladungsträgern nicht ausreicht, um R_p auf messbare Werte abzusenken.

Zur Auswertung der Pt/BST/Elektrode-Systeme sind in [Abbildung 7.15](#) zunächst die durch Anpassung bestimmten Werte für PHI und T in Abhängigkeit des BST-Targets, der oberen Elektrode und der angelegten Spannung aufgetragen. Bei den Spannungen wird lediglich zwischen positiver Spannung (Injektion über die obere Elektrode) und keiner angelegten Spannung unterschieden, da bei negativer Spannung stets eine Injektion über den unteren Platin-Kontakt mit einer Barriere von $\varphi_B = 1,0 \text{ eV}$ betrachtet würde, was zur Messung ohne angelegte Spannung vergleichbare Resultate liefert (siehe [Abbildung 7.1](#)). Diese Übereinstimmung lässt sich zudem gut am Frequenzverlauf des Phasenwinkels θ ableiten, wie später in [Abbildung 7.19](#) gezeigt wird. In [Abbildung 7.15](#) ist deutlich zu erkennen, dass Pt/BST_{HI}/Elektrode-Systeme mit PHI im Bereich von 0 bis 0,9 starke Unterschiede aufweisen, während sich die Werte von PHI für Systeme eines BST_{LO} oder BST:Fe-Targets stets im Bereich von 0,8 bis 1 befinden. Weiterhin wird deutlich, dass PHI für Pt/BST_{HI}/Elektrode-Systeme stark davon abhängt, ob eine Gleichspannung angelegt ist oder nicht. So sinkt PHI von 0,55–0,9 ohne angelegte Spannung auf Werte zwischen 0–0,65 bei positiver angelegter Spannung. Diese Verschiebung von PHI ist für Schichten, die mit BST_{LO} und BST:Fe abgeschieden wurden, nicht zu beobachten. Somit kann darauf geschlossen werden, dass die Injektion von Ladungsträgern in eine BST_{HI}-Dünnschicht die elektrischen Transporteigenschaften stärker beeinflusst, als dies für die anderen BST-Dünnschichten der Fall ist. Es ist möglich, dass dieses Verhalten eng mit der Lage des Fermi-niveaus, welches in BST_{HI}-Dünnschichten näher am Leitungsband liegt, verknüpft ist. Möglich ist aber auch eine geringere Fallendichte in diesen Schichten.

Weiterhin lässt sich ein Einfluss der oberen Elektrode auf die Werte von PHI erkennen. Für Pt/BST/Pt-Systeme (Dreiecke) liegt PHI ohne angelegte Spannung unabhängig vom betrachteten Target stets im Bereich von 0,8 bis 0,9. Dies gilt bis auf einige Pt/BST_{HI}/Pt-Systeme auch bei angelegter Spannung. Wird die obere Elektrode durch ITO (Kreise) ersetzt, so senkt sich PHI für BST_{HI} auf Werte zwischen 0,6 und 0,8 ab und steigt für BST_{LO} auf Werte nahe 1. Pt/BST:Fe/ITO-Systeme weisen hingegen kaum eine Variation von PHI im Vergleich zu Pt/BST:Fe/Pt-Systemen auf. Erst mit Anlegen einer positiven Gleichspannung steigt auch hier PHI auf Werte nahe 1. Somit lässt sich auch bei der Betrachtung von PHI feststellen, dass sich die Targets BST_{LO} und BST:Fe vergleichbar verhalten, während BST_{HI}-Systeme ein anderes Verhalten zeigen. Hierbei weisen BST_{HI}-Systeme aufgrund des geringeren PHI-Werts einen tendenziell leitfähigeren Charakter auf, was sich mit der gefundenen höheren Lage von E_F und den Strom-/Spannungsmessungen deckt.

Um die Werte des Parameters PHI besser einordnen zu können, soll im Folgenden eine Einführung in die in der Literatur zu findenden Beschreibungen perowskitischer Systeme vorgestellt werden. Von Streiffer et al. wird für ein Si/SiO₂/Pt/Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO₃/Pt-System ein Wert von 0,925 bzw. 0,999 ermittelt [62, 109]. Die BST-Dünnschichten wurden hierbei bei 640 °C mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD⁵) hergestellt. Die Dünnschichten wiesen ähnlich zu den hier betrachteten BST-Dünnschichten eine kolumnare Morphologie mit einer Mischung von (100)- und (110)-Orientierung auf. Für BaTiO₃ ermittelten Peng et al. Werte für PHI im Bereich von 0,32 bis 0,56 [265]. Maso und West fanden für BaTi₂O₅-Einkristalle einen Wert von 0,56 [66]. Weiterhin ermittelten Chen et al. an PZT-Proben Werte von PHI zwischen 0,5 und 1 [274]. Als Erklärung für das frequenzabhängige Verhalten führen die Autoren in Übereinstimmung mit dieser Arbeit Hüpf-Prozesse von Ladungsträgern an [274].

Bei der Untersuchung von Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO₃/La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃-Heterostrukturen fanden Martínez et al. Werte für PHI im Bereich von 0,64 bis 1,0 [97]. Hierbei wurden auch Ortslinien in komplexer Ebene der Impedanz gezeigt. Allerdings weisen diese eine Asymmetrie oberhalb von $\omega = \tau^{-1}$ auf und nicht, wie in dieser Arbeit beobachtet, unterhalb dieser Frequenz (siehe Abbildung 7.3). Morrison und Scott untersuchten Ir/IrO₂/Pt/PZT/IrO₂/Ir-Systeme, die Werte von PHI zwischen 0,969 und 0,988 lieferten [72]. Als mögliche Ursachen für ein CPE wird eine Verteilung von Relaxationszeiten, eine Verteilung von Hüpf-Wahrscheinlichkeiten, Einfangen von Überschussladungsträgern in Fallen-zuständen [275] und die Störung der energetischen Lage von Potentialwällen ionischer Kristalle [276] genannt. Anhand von Impedanzmessungen an amorphem SrTiO₃ wurde von Morii et al. ein Wert von PHI \approx 0,8 bestimmt [277]. Bei der dielektrischen Charakterisierung frequenzabhängiger Impedanzmessungen im GHz-Bereich an Saphir/BST/Ti/Au-Systemen mit einer Fingerstruktur konnte von Houzet et al. gezeigt werden, dass auch in diesem Frequenzbereich ein CPE zum Fitten der Messdaten notwendig ist [278]. Hierbei wurde PHI zu 0,6 angegeben.

Impedanzmessungen an Ba_{0,77}Sr_{0,23}TiO₃-Nanopartikeln zeigten weiterhin, dass das frequenzabhängige Verhalten nicht unbedingt durch eine Verteilungsfunktion dominiert werden muss, sondern perowskitische Systeme sich auch durch ein reines Debye-Verhalten auszeichnen können [279]. Jedoch gilt dies nur für Temperaturen unterhalb von 200 K. Weitere Auswertungen von Impedanzdaten

⁵ engl.: chemical vapor deposition

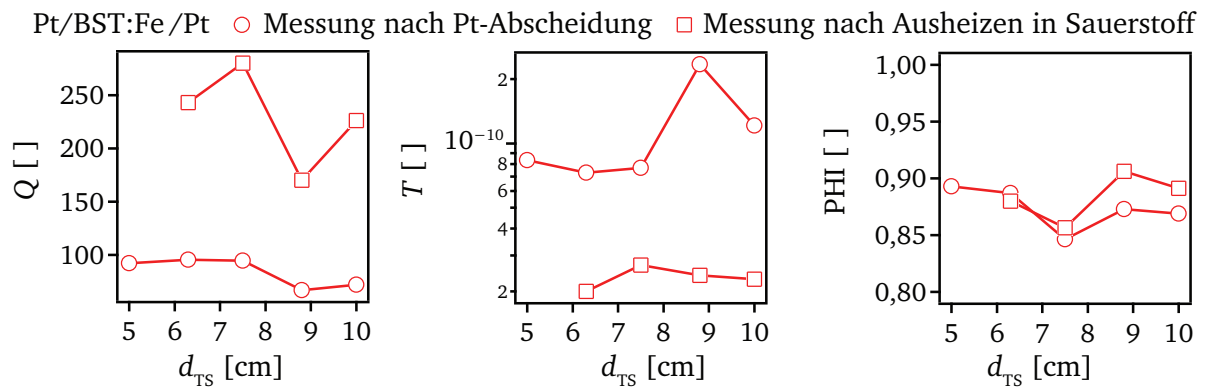


Abbildung 7.16: Auftragung von Q bei 1 MHz, T und PHI für eine Pt/BST:Fe/Pt-Serie mit variierendem Target-Substrat-Abstand d_{TS} . Zudem werden die Proben im unausgeheizten und ausgeheizten Zustand verglichen. Es wird deutlich, dass T invers mit Q korreliert ist, während sich für PHI keine Abhängigkeit von Q ausbildet. Weiterhin wird PHI nicht durch den Ausheizzschritt beeinflusst, während T stark abnimmt und Q ansteigt.

an perowskitischen Systemen finden sich in [11, 63, 280]. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die in der Literatur angegebenen Werte tendenziell größer 0,5 und häufig nahe bei 1 liegen. Da sich diese Werte überwiegend auf sperrende Elektroden-Kontakte beziehen und keine angelegte Spannung berücksichtigt wird, lässt sich dieses Resultat mit den in dieser Arbeit untersuchten Schichten bestätigen.

In Abbildung 7.15 wird zudem deutlich, dass eine gewisse Korrelation zwischen den Werten von PHI und T vorliegen muss. So steigt T mit sinkendem PHI an. Um ein besseres Verständnis des Parameters T zu erhalten, werden in Abbildung 7.16 die Parameter T und PHI mit der Entwicklung des Qualitätsfaktors Q bei 1 MHz verglichen. Gewählt wurde hierfür das Pt/BST:Fe/Pt-System, für das eine Versuchsreihe in Abhängigkeit des Abstands von Target zu Substrat d_{TS} während der BST-Abscheidung durchgeführt wurde. Für die einzelnen Proben kann somit bis auf die Abscheiderate von ähnlichen Abscheidebedingungen ausgegangen werden. Die BST-Dünnschichten weisen alle eine titanreiche Zusammensetzung auf. Verglichen werden zudem die Bauteileigenschaften nach der Abscheidung von Platin auf BST mit denen nach einem zusätzlichen Heizschritt in Sauerstoff. Es ist zu erkennen, dass PHI keine deutliche Korrelation mit Q oder dem Ausheizzschritt aufweist. Vielmehr lässt sich vermuten, dass PHI nur in einem kleinen Bereich für ein bestimmtes BST-Target variiert und eher durch die Wahl der oberen Elektrode beeinflusst werden kann, wie aus Abbildung 7.15 hervorgeht.

Deutlicher ist in Abbildung 7.16 der inverse Zusammenhang von T und Q erkennbar. Hierbei zeigt sich, dass aus einem geringeren Wert von T ein höherer Qualitätsfaktor resultiert. Eine genaue Beschreibung von T ist kompliziert, da dessen Einheit nur für $\text{PHI} = 0$ und $\text{PHI} = 1$ genau als inverser Widerstand bzw. Kapazität definiert ist. Ein Vergleich der in Abbildung 7.16 dargestellten Werte von T untereinander ist dennoch möglich, da die Einheit von T ausschließlich von dem Parameter PHI abhängt, welcher in diesem Fall als weitgehend konstant ist. Somit wird jedes betrachtete CPE zu nicht veränderten Anteilen von einem kapazitiven und resistiven Verhalten bestimmt.

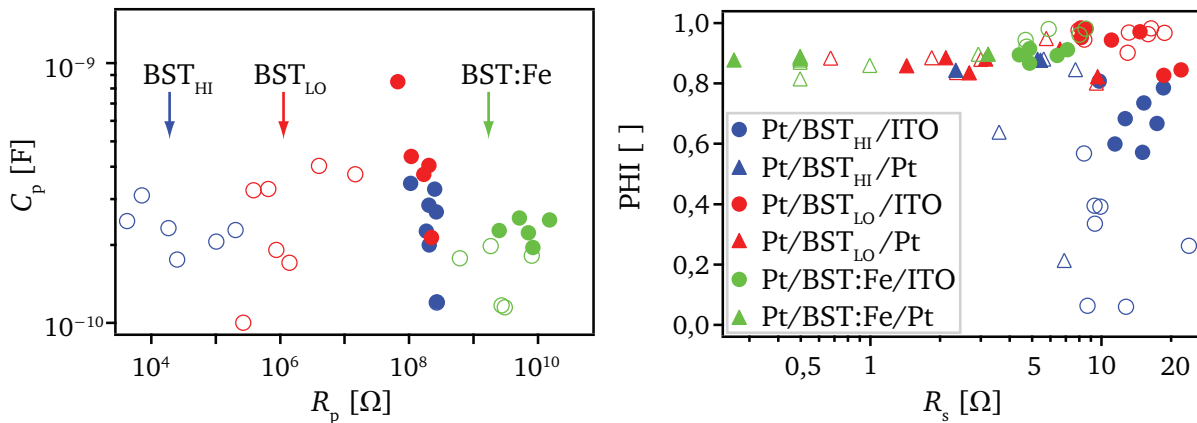


Abbildung 7.17: Links: Auftragung der durch Fitten mit LEVMW erhaltenen Werte für C_p gegen R_p . Die Werte für R_p ohne angelegte Spannung (geschlossene Symbole) müssen als untere Grenzwerte gesehen werden, da hier keine Relaxation eintritt. Für die Werte bei positiver Spannung (offene Symbole) bildet sich eine klare Abhängigkeit vom verwendeten BST-Target aus. Rechts: Auftragung von PHI über R_s . Für Pt/BST/Pt-Systeme wird ein serieller Widerstand von 0,3–10 Ω und für Pt/BST/ITO-Systeme von 5–24 Ω erhalten. Es ist auch ein Einfluss der modifizierten Kontaktierung (siehe Abbildung 3.13) erkennbar, da die Pt/BST:Fe/Elektrode-Systeme, die ausschließlich über die „four-terminal pair“-Konfiguration charakterisiert wurden, tendenziell geringere Werte für R_s aufweisen.

Der Anstieg von Q mit sinkendem T deutet an, dass für einen geringen Verlust eine geringe Kapazität oder ein hoher Widerstand denjenigen Prozess, der der Verteilungsfunktion eines CPE zugrunde liegt, definieren muss. Da das CPE über das Abschirmungsmodell und somit über den Hüpfprozess der um einen Dipol befindlichen Ladungswolke begründet wird, könnte die Kapazität über die Anzahl von Dipolen verändert werden. Folglich kann angenommen werden, dass durch den Ausheizschritt die Dipoldichte gesenkt wird. Weiterhin ist es denkbar, dass der Widerstand durch Reduktion von Sauerstoffleerstellen erhöht werden kann. Somit zeichnet sich ab, dass für einen geringeren Verlust eine geringere Beweglichkeit der Ladungsträger, die einen Dipol abschirmen, notwendig ist. Dies ist wiederum verständlich, da mit einer geringeren Beweglichkeit ein geringerer Stromfluss verbunden ist. Weniger deutlich kann dies auch am parallelen Widerstand R_p von Pt/BST/ITO-Systemen, der in Abbildung 7.17 dargestellt ist, erkannt werden. Es wird deutlich, dass R_p stark von dem betrachteten BST-Target abhängt und für BST:Fe-Dünnschichten die höchsten Werte aufweist. Diese Dünnschichten weisen auch die höchsten Werte für Q auf (siehe Abbildung 7.21).

Aus den gesammelten Auftragungen kann abgeleitet werden, dass sich der Parameter PHI für eine allgemeine Einteilung des Pt/BST/Elektrode-Systems eignet und einen Eindruck über den Kristallinitätsgrad der Probe liefert. Ein Wert von PHI nahe 1 scheint die Voraussetzung für einen guten Qualitätsfaktor zu sein. Jedoch bestimmt dann bei Eintreten dieser Bedingung der Parameter T , der mit der Beweglichkeit der Ladungsträger verknüpft zu sein scheint, wie hoch Q tatsächlich ausfällt.

Abbildung 7.17 verknüpft PHI mit dem seriellen Widerstand R_s eines Pt/BST/Elektrode-Systems und soll den Einfluss des Elektrodenmaterials auf R_s darstellen. Unterschieden wird zwischen Platin (Dreiecke) und ITO (Kreise) als obere Elektrode. Es wird deutlich, dass das Bauteil bei Verwendung von ITO einen höheren seriellen Widerstand aufweist, weshalb ITO nicht für Hochfrequenzanwendungen geeignet ist. Der relativ hohe Serienwiderstand bewirkt auch das Absinken von Q bei ho-

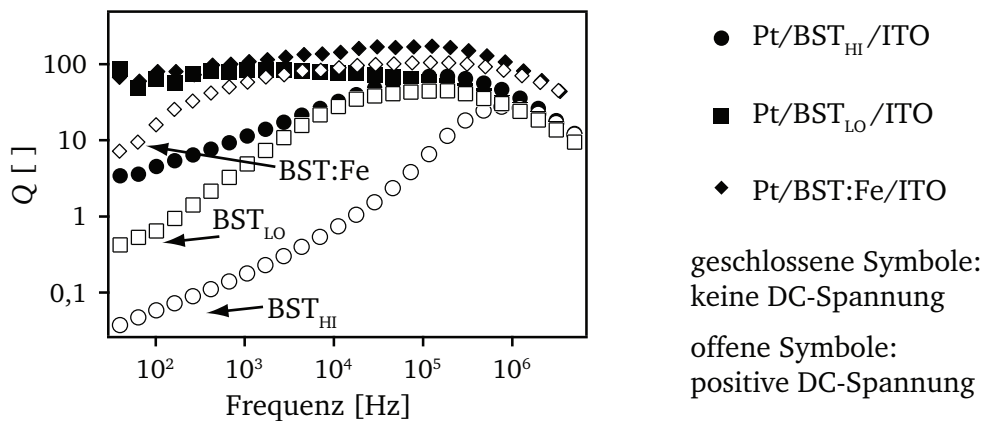


Abbildung 7.18: Auftragung von $Q(f)$ für Pt/BST/ITO-Systeme, die mit einem BST_{HI}-, BST_{LO}- oder BST:Fe-Target abgeschieden wurden. Weiterhin wird zwischen angelegter positiver Gleichspannung und keiner zusätzlichen Gleichspannung unterschieden. Bei geringen Frequenzen und angelegter Spannung zeigen sich die unterschiedlichen parallelen Widerstände der BST-Dünnschichten aufgrund der drei Targets deutlich.

hen Frequenzen, wie in Abbildung 7.18 erkennbar ist. Jedoch wird der serielle Widerstand nicht nur durch die Wahl des Elektrodenmaterials, sondern auch durch den Messaufbau beeinflusst. So werden für die Pt/BST:Fe/Elektrode-Systeme, wie in Abbildung 7.17 rechts dargestellt, jeweils die geringsten Werte für R_s gefunden. Der Grund hierfür ist, dass diese Proben ausschließlich mit der geänderten „four-terminal pair“-Konfiguration kontaktiert wurden (siehe Abbildung 3.13), während dies für die anderen Proben nicht immer der Fall war. Die direkte Auswirkung auf den Qualitätsfaktor ist in Abbildung 7.18 ersichtlich, da sich hier das BST:Fe-System im Bereich $f > 1$ MHz deutlich von den beiden anderen Systemen unterscheidet.

Im Vergleich der Abbildungen 7.17 links und 7.18 kann zudem der Einfluss von R_p auf den Qualitätsfaktor Q bei angelegter Spannung erkannt werden. Je geringer der parallele Widerstand ausfällt, desto größer ist der beobachtete Leckstrom und somit der Verlust. Weiterhin wird deutlich, dass alle Systeme mit oberer ITO-Elektrode eine gewisse Injektion von Ladungsträgern zeigen, was daran erkannt werden kann, dass Q bei allen Targetmaterialien durch Anlegen einer positiven Spannung im Bereich geringer Frequenzen gesenkt wird. Über XPS-Messungen (siehe Kapitel 5.2) konnte gezeigt werden, dass die BST/ITO-Grenzfläche unabhängig vom verwendeten BST-Targetmaterial einen Ohm'schen Kontakt liefert. Weiterhin konnte dies über Strom-/Spannungsmessungen bestätigt werden und die Unterschiede in der jU -Charakteristik der Fallendichte zugeordnet werden (siehe Kapitel 6.2.3). Die Unterschiede in den beobachteten frequenzabhängigen Impedanzeigenschaften sollten somit weniger auf eine veränderte Injektion der Ladungsträger in die jeweilige BST-Dünnschicht bezogen werden, sondern vielmehr über den unterschiedlichen Widerstand begründet werden, den die Ladungsträger innerhalb der BST-Dünnschicht (BST_{HI}, BST_{LO} oder BST:Fe) während ihrer Fortbewegung erfahren.

7.3 Die feldabhängige Permittivität

Mit Hilfe der Impedanzspektroskopie ist es möglich, die Permittivität ϵ_r eines Materials durch Messen der Kapazität C_p eines Bauteils in Plattenkondensator-Geometrie zu bestimmen. Die relative Permittivität ergibt sich dann aus Gleichung 7-5 mit der Elektrodenfläche A und der Schichtdicke d .

$$C_p = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (7-5)$$

Voraussetzung ist hierbei, dass der Kondensator mit dem zu untersuchenden Material ein rein kapazitives Verhalten aufweist, damit die gemessene Kapazität nicht durch eine Raumladungszone erhöht wird. Für Pt/BST/Pt-Systeme ist dieses rein kapazitive Verhalten gegeben, da die BST/Pt-Grenzfläche eine hohe Injektionsbarriere für die Elektronen darstellt.

Um die für BST-Dünnschichten charakteristische feldabhängige relative Permittivität $\epsilon_r(E)$ zu bestimmen, ist es weiterhin notwendig, das elektrische Feld E innerhalb der BST-Dünnschicht zu kennen. Für ein Pt/BST/Pt-System kann die Berechnung des elektrischen Feldes generell über die Annahme erfolgen, dass sich keine Ladungsträger in der BST-Dünnschicht befinden und der Feldverlauf folglich konstant ist. Somit gilt Gleichung 7-6 mit der angelegten Spannung U und der Schichtdicke d .

$$E = \frac{U}{d} \quad (7-6)$$

Bei Verwendung von injizierenden Elektroden kann diese Gleichung nicht mehr verwendet werden, da dann das elektrische Feld eine Funktion des Ortes wird (siehe hierzu Abschnitt 8.2.1).

Im Folgenden soll nun gezeigt werden, dass die Gleichungen 7-5 und 7-6 auch für Pt/BST/ITO-Systeme gültig sind, wenn eine ausreichend hohe Frequenz der alternierenden Spannung herangezogen wird. In Abbildung 7.19 ist hierzu der Phasenwinkel θ , der aus einer frequenzabhängigen Impedanzmessung zweier Pt/BST_{HI}/ITO-Systeme und einem Pt/BST_{LO}/ITO-System mit unterschiedlicher Schichtdicke resultiert, ohne angelegte Spannung sowie mit angelegter positiver und negativer Spannung aufgetragen. Anhand der Auftragung des Phasenwinkels wird klar, dass die Injektionseigenschaften des ITO-Kontakts nur bei geringen Frequenzen und angelegter positiver Spannung zum Tragen kommen. Der Phasenwinkel befindet sich in diesem Fall bei 40 Hz im Bereich von $\theta \approx -1,8^\circ$ (BST_{HI}) und $\theta \approx -25,1^\circ$ (BST_{LO}). Somit kann für das Pt/BST_{HI}/ITO-System von einem annähernd rein resistiven Verhalten ausgegangen werden. Dies ist für das Pt/BST_{LO}/ITO-System bei 40 Hz noch nicht gegeben. In allen anderen Fällen bewegt sich der Phasenwinkel im Bereich von $\theta = -87,3^\circ$ bis $\theta = -89,6^\circ$, welches dem kapazitiven Verhalten von Pt/BST/Pt-Systemen mit vergleichbarer Güte entspricht. Somit geht der injizierende Charakter des BST/ITO-Kontakts für hohe Frequenzen verloren. Der Übergang ist schichtdickenunabhängig unterhalb von 100 kHz zu finden.

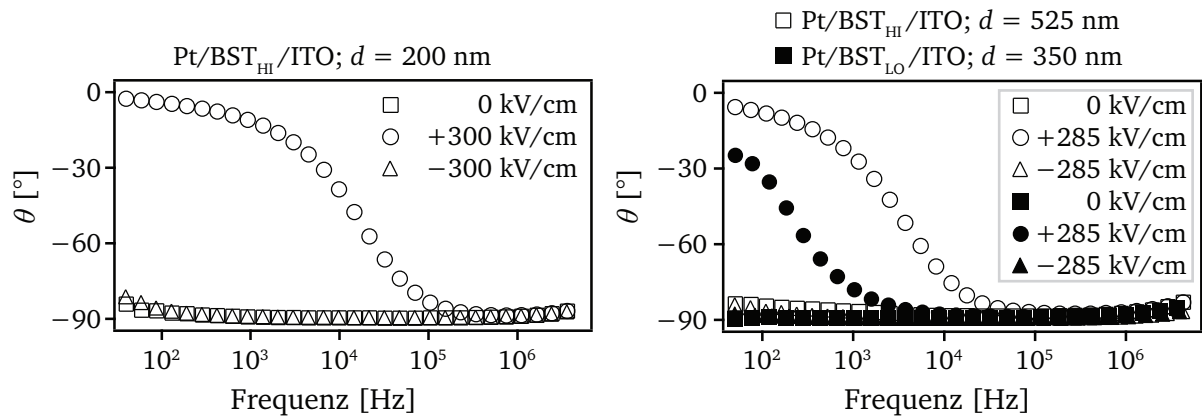


Abbildung 7.19: Verlauf des Phasenwinkels θ mit der Frequenz für Pt/BST_{HI}/ITO- und Pt/BST_{LO}/ITO-Systeme. Für einen besseren Vergleich ist nicht die angelegte Spannung, sondern die bei hohen Frequenzen herrschende Feldstärke in der BST-Dünnschicht angegeben. Ohne externe Spannung und bei negativer Spannung (Injektion über den Platin-Kontakt) verhält sich das Bauteil unabhängig von der Frequenz nahezu wie ein idealer Kondensator, während bei angelegter positiver Spannung ein Übergang von resistivem Verhalten bei geringen Frequenzen zu kapazitivem Verhalten bei hohen Frequenzen erfolgt. Bei geringen Frequenzen wird somit der Dioden-Charakter eines Pt/BST/ITO-Systems deutlich. Ab einer Frequenz von etwa 100 kHz weisen diese Systeme vergleichbar zu einem Pt/BST/Pt-System ein rein kapazitives Verhalten auf, da nun die Injektion der Ladungsträger durch die hohe Frequenz gehemmt ist. Dies ist für die Bestimmung der feldabhängigen Permittivität $\epsilon_r(E)$ vorteilhaft, da dadurch das Feld innerhalb des Dielektrikums als konstant angenommen werden kann, wenn eine Frequenz von 1 MHz gewählt wird.

Abbildung 7.19 rechts zeigt weiterhin den Unterschied im Relaxationsverhalten von Pt/BST_{HI}/ITO- und Pt/BST_{LO}/ITO-Systemen, der durch einen unterschiedlichen Leckwiderstand aufgrund der unterschiedlichen Targetmaterialien bestimmt wird. Wie in Abbildung 7.17 deutlich wurde, weisen Pt/BST_{LO}/ITO-Systeme einen höheren Leckwiderstand R_p auf, sodass τ ansteigt und die Relaxation zu niedrigeren Frequenzen verschoben wird.

Das Auftreten eines rein kapazitiven Verhaltens eines Pt/BST/ITO-Systems unabhängig von der Spannung bei einer Frequenz von $f = 1$ MHz rechtfertigt die Umrechnung von Spannung und Kapazität in die Größen elektrisches Feld E und relative Permittivität ϵ_r nach Gleichung 7-5 und 7-6. Folglich kann auch für Pt/BST/ITO-Systeme eine feldabhängige Steuerbarkeit der relativen Permittivität $\epsilon_r(E)$ angegeben werden.

In Abbildung 7.20 links ist der Verlauf der spannungsabhängigen Kapazität für ein Pt/BST_{HI}/Pt- und ein Pt/BST_{HI}/ITO-System abgebildet. Für eine bessere Vergleichbarkeit sind die Werte auf die Kapazität bei $U = 0$ normiert. Mit sinkender Frequenz wird für das Pt/BST_{HI}/ITO-System deutlich, dass der Einfluss der Raumladungszone im Bereich des BST/ITO-Kontakts an Bedeutung gewinnt und somit die Kapazität nicht direkt in Bezug zur relativen Permittivität gesetzt werden kann. Bei $f = 1$ MHz zeigt das Pt/BST_{HI}/ITO-System zwar eine Asymmetrie zwischen positiven und negativen Spannungen, weist aber den nötigen stetigen Abfall der Permittivität unbeeinflusst von Injektionseffekten über die Kathode auf. Für das Pt/BST_{HI}/ITO-System ist keine Hysterese erkennbar.

In Abbildung 7.20 rechts ist die Anpassung der feldabhängigen Permittivität für zwei exemplarische BST-Schichtdicken bei 1 MHz dargestellt. Als Modell wurde die in den Grundlagen angegebene

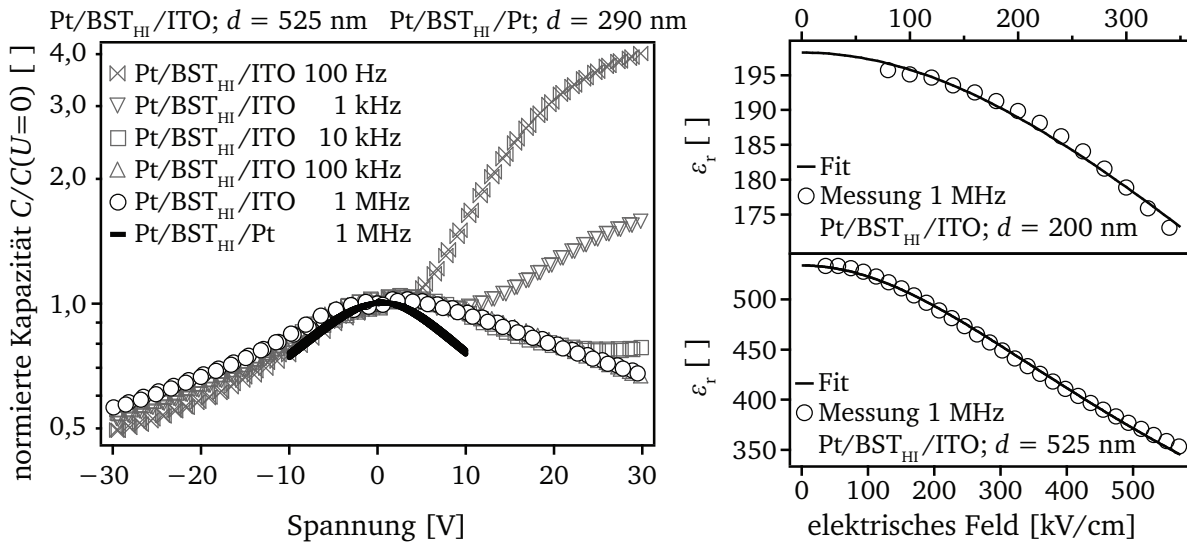


Abbildung 7.20: Links: Verlauf der auf $C(U=0)$ bezogenen parallelen Kapazität C_p für ein Pt/BST_{HI}/Pt- und ein Pt/BST_{HI}/ITO-System. Für das Pt/BST_{HI}/ITO-System sind Messungen bei verschiedenen Frequenzen angegeben, um den Einfluss der Raumladungszone mit sinkender Frequenz zu verdeutlichen. Rechts: Verlauf der Permittivität ϵ_r in Abhängigkeit des elektrischen Feldes bei 1 MHz in Kombination mit einer Anpassung der Messdaten nach Gleichung 2-72. Die Injektion erfolgt über den BST/ITO-Kontakt.

empirische Gleichung 2-72 verwendet, welche die relative Permittivität über zwei feldunabhängige Parameter a und b in Beziehung zum elektrischen Feld E setzt. Aufgrund der Asymmetrie wurde für die Bestimmung der Steuerbarkeit stets der schlechter steuerbare Potentialbereich mit Injektion über den BST/ITO-Kontakt herangezogen. Für eine Auswahl von BST-Schichtdicken sind die so bestimmten Parameter in Tabelle 7.1 angegeben. Diese Parameter werden im späteren Verlauf dieser Arbeit für die Simulation von Strom-/Spannungskennlinien von Pt/BST/ITO-Systemen herangezogen (siehe Abschnitt 8.2.5).

In Tabelle 7.1 ist außerdem die Permittivität bei $E = 0$ angegeben. Diese nimmt offenbar mit der Schichtdicke stetig zu. Dies kann entweder mit einem mit der Schichtdicke abnehmenden Einfluss des sogenannten „dead layer“ oder mit einer Abnahme von Verspannungen mit zunehmender Schichtdicke, was zu einem geringeren spannungsinduzierten „soft mode hardening“ führt, in Zusammenhang stehen (siehe hierzu Abschnitt 2.3.3).

Tabelle 7.1: Parameter a and b für die Anpassung der feldabhängigen relativen Permittivität für verschiedene BST-Schichtdicken d , die an Pt/BST_{HI}/ITO-Systemen bestimmt wurden. Weiterhin ist die relative Permittivität bei $E = 0$ angegeben.

d [nm]	a [V/m]	b [V/m]	$\epsilon_r(E=0)$
150	$7,384 \cdot 10^7$	$1,444 \cdot 10^{10}$	194
200	$6,284 \cdot 10^7$	$1,246 \cdot 10^{10}$	198
350	$7,048 \cdot 10^7$	$2,444 \cdot 10^{10}$	347
525	$4,839 \cdot 10^7$	$2,584 \cdot 10^{10}$	540

7.4 Eigenschaften von Varaktoren auf der Basis von BST-Dünnschichten

Die in dieser Arbeit angefertigten Pt/BST/Elektrode-Systeme wurden ebenfalls im Hinblick auf die zur Bestimmung der Varaktoreigenschaften relevanten Parameter charakterisiert. Hierzu zählt die relative Permittivität ϵ_r bei $E = 0$ und die Steuerbarkeit τ_ϵ , welche über die Feldabhängigkeit der relativen Permittivität $\epsilon_r(E)$ nach Gleichung 2-29 bestimmt wird. Zudem wird der Qualitätsfaktor Q , der über den Kehrwert des Verlusts D bestimmt wird, einbezogen. Betrachtet werden ausschließlich Daten, die bei 1 MHz aufgenommen wurden.

Da der Schwerpunkt dieser Arbeit nicht auf der Verbesserung der Schichteigenschaften in Bezug auf die Bauteileigenschaften τ_ϵ und Q , sondern auf dem Verständnis von Ladungsträgerinjektion und -transport liegt, soll der Abschnitt zur Auswertung der spannungsabhängigen Impedanzmessungen kompakt gehalten werden. In Abbildung 7.21 links sind die Werte der relativen Permittivität $\epsilon_r(E = 0)$ und des Qualitätsfaktors Q getrennt nach den in dieser Arbeit betrachteten Targets BST_{HI}, BST_{LO} und BST:Fe aufgetragen. In Abbildung 7.21 rechts ist weiterhin der Qualitätsfaktor Q über der Steuerbarkeit τ_ϵ dargestellt.

Bei Betrachtung von $\epsilon_r(E = 0)$ zeigt sich, dass die Werte für die Schichten mit BST:Fe in einem engen Bereich von 200–300 zu finden sind, während für das BST_{LO}-Target Werte von bis zu 1200 erhalten werden. Da mit diesen Targets hauptsächlich BST-Schichten mit Dicken im Bereich von 300 nm betrachtet wurden, kann ein Einfluss der Schichtdicke hierfür nicht allein verantwortlich sein. Wahrscheinlicher ist, dass die Eisen-Dotierung des BST:Fe-Targets aufgrund einer höheren Fremdatomkonzentration zu einem strukturellen „phonon hardening“-Effekt führt, der vergleichbar mit dem Einfluss von Spannungen in BST-Dünnschichten ist. Eine Abnahme der Permittivität mit steigendem Anteil von Eisen in BST wurde auch von Stemme beobachtet [138]. Die starke Variation bei Betrachtung von BST_{LO}-Dünnschichten ist möglicherweise auch durch eine Variation der Korngröße beeinflusst, da mit größeren Körnern die Permittivität ansteigt [185]. In Bezug auf die BST_{HI}-Dünnschichten ist die Variation von ϵ_r stark auf die BST-Schichtdicke zu beziehen (vergleiche hierzu Tabelle 7.1).

Der in Abbildung 7.21 dargestellte Q -Faktor gilt überwiegend für unausgeheizte Pt/BST/Elektrode-Systeme. Dies erklärt auch die relativ geringen Werte von $Q_{\min} < 100$, sodass diese Bauteile keine zufriedenstellenden Eigenschaften liefern. Es ist kaum eine Abhängigkeit vom BST-Targetmaterial erkennbar. Allerdings liefert BST:Fe tendenziell höhere Werte für Q_{\min} . Die ausgeheizten Pt/BST:Fe/Pt-Dünnschichten zeigen dagegen mit Werten von Q_{\min} von bis zu 280, dass der Ansatz, BST mit Eisen zu dotieren, einen positiven Effekt auf den Verlusttangens hat. Auffällig ist weiterhin, dass Pt/BST/ITO-Systeme tendenziell einen schlechteren Q -Wert aufweisen als Pt/BST/Pt-Systeme. Dies lässt sich nicht auf die Qualität der BST-Dünnschicht beziehen, sondern vielmehr auf den durch die ITO-Elektrode erhöhten seriellen Widerstand. Dies wurde bereits anhand von Abbildung 7.1 verdeutlicht.

Die Steuerbarkeit τ_ϵ und der Qualitätsfaktor Q wurden jeweils für eine maximale Feldstärke von $E = 300$ kV/cm bestimmt, um einen Vergleich der unterschiedlichen Schichtstrukturen zu ermög-

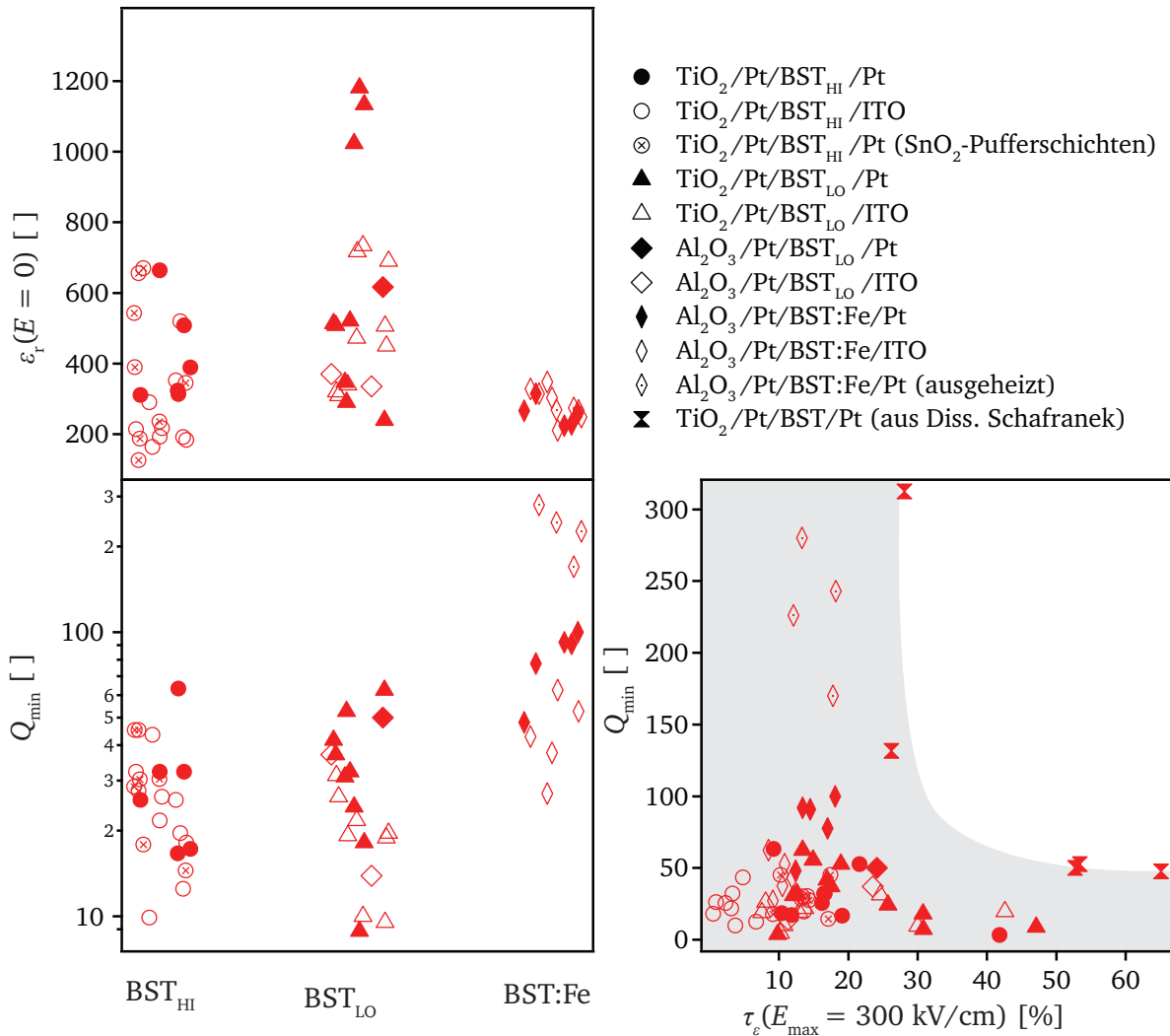


Abbildung 7.21: Übersicht der Bauteileigenschaften eines BST-Varaktors. Links sind die Permittivität ohne angelegtes Feld ϵ_r bei $E = 0$ und der minimale Q_{\min} jeweils sortiert nach dem verwendeten BST-Ziel dargestellt. Rechts ist der minimale Q -Faktor über der Steuerbarkeit τ_ϵ bei einem maximalen Feld von jeweils $E_{\max} = 300 \text{ kV/cm}$ aufgetragen. Als Vergleich sind Proben aus der Dissertation von Schafranek aufgeführt [15]. Hierbei wurde die Steuerbarkeit jedoch auf ein Feld von $E_{\max} = 500 \text{ kV/cm}$ bezogen, sodass diese Werte etwas höher liegen. Für die Werte von Q ist dies nicht relevant, da Q_{\min} im Bereich von $E = 0$ eintritt. In der Legende sind Informationen über die obere Elektrode, das Substrat für die Abscheidung der unteren Platin-Elektrode und das verwendete BST-Ziel angegeben. Die Daten mit SnO_2 -Pufferschicht an der oberen bzw. unteren Elektrode sind der Diplomarbeit von Bünting [17] entnommen. Die graue Schattierung deutet an, dass sich ein BST-Varaktor entweder durch eine hohe Steuerbarkeit oder einen hohen Qualitätsfaktor auszeichnen kann. Beide Eigenschaften sind somit gegenläufig. Alle Daten beziehen sich auf Messungen bei 1 MHz.

lichen. Die Datenpunkte aus der Arbeit von Schafranek [15] beziehen sich jedoch auf ausgeheizte Pt/BST/Pt-Systeme, die bei $E_{\max} = 500 \text{ kV/cm}$ charakterisiert wurden. Dies hat aber nur einen Einfluss auf die Steuerbarkeit, da der Q-Faktor für nicht injizierende Elektroden bei 1 MHz immer im Bereich von $E = 0$ den geringsten Wert aufweist. Die Steuerbarkeit steigt hingegen mit ansteigendem Feld an, sodass Werte von τ_ϵ , die der Arbeit von Schafranek entnommen sind, relativ zu den Werten dieser Arbeiten erhöht sind. In Abbildung 7.21 wird deutlich, dass vor allem die Pt/BST_{HI}/ITO-Schichten geringere Werte von Q und τ_ϵ aufweisen und somit zur Herstellung von Varaktoren ungeeignet sind. Der hohe Verlust dieser Systeme ist jedoch im Umkehrschluss vorteilhaft für die Untersuchung der Strom-/Spannungscharakteristika, da von diesen Proben ein hoher Stromfluss erwartet werden kann. Mit ausgeheizten Pt/BST:Fe/Pt-Systemen können Q-Werte erreicht werden, die vergleichbar mit den von Schafranek gemessenen Werten sind.

7.5 Der Einfluss der Pt-Abscheidung auf die dielektrischen Eigenschaften von BST

Bevor die Diskussion über frequenzabhängige und spannungsabhängige Impedanzmessungen an Pt/BST/Elektrode-Systemen abgeschlossen werden soll, sei hier noch auf eine Beobachtung in Bezug auf die Modifikation des Q-Faktors infolge des Abscheideprozesses der oberen Elektrode auf die BST-Dünnschicht eingegangen. Um den Einfluss des seriellen Widerstands, der bei Verwendung von ITO-Elektroden den Q-Faktor mit ansteigenden Frequenzen drastisch senkt, zu vermeiden, soll bei spannungsabhängigen Impedanzmessungen eine Frequenz von 100 kHz betrachtet werden.

Für diese Betrachtung wird von zwei BST:Fe-Dünnschichten ausgegangen, die parallel auf nebeneinander positionierte $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ -Substrate abgeschieden wurden. Somit können diese Schichten als gleichwertig betrachtet werden. Im nächsten Schritt wurde eine BST-Dünnschicht mit ITO-Elektroden und die andere mit Platin-Elektroden versehen. Als Abscheidemethode wurde jeweils die Kathodenzerstäubung genutzt, und das Prozessgas bestand jeweils aus reinem Argon. Lediglich die Abscheidetemperatur von 400°C für ITO und Raumtemperatur für Platin und das Elektrodenmaterial selbst unterschieden sich. Überraschend ist nun, dass sich die dielektrischen Eigenschaften der Pt/BST/Elektrode-Systeme bei Betrachtung des Qualitätsfaktors gravierend voneinander unterscheiden. Während der Q-Faktor für das Pt/BST:Fe/Pt-System im Frequenz- und Spannungsraum einen Wert von 40 nicht überschreitet, weist das Pt/BST:Fe/ITO-System zumindest bei Frequenzen unterhalb von 100 kHz Werte von $Q \approx 150$ auf, wenn keine oder eine negative Spannung angelegt ist. Lediglich im Bereich positiver Spannung wird der Q-Faktor aufgrund der Injektion von Ladungsträgern gesenkt.

Wie in Abbildung 7.22 gezeigt, führt der Ausheizschritt des Pt/BST:Fe/Pt-Systems nun dazu, dass auch dieses System hohe Werte von Q im Bereich von bis zu 250 aufweist. Hierbei liegt die Ursache für höhere Werte von Q dieser Systeme im Vergleich zu Pt/BST:Fe/ITO-Systemen weniger in der Schichtqualität, sondern im seriellen Widerstand von ITO begründet. Dies ist gut in Abbildung 7.22 links zu erkennen, da Q für geringe Frequenzen vergleichbare Werte liefert und erst mit steigender Frequenz für ein Pt/BST:Fe/ITO-System aufgrund von R_s nicht im gleichen Maße ansteigen kann, wie dies für Pt/BST:Fe/Pt-Systeme beobachtet wird.

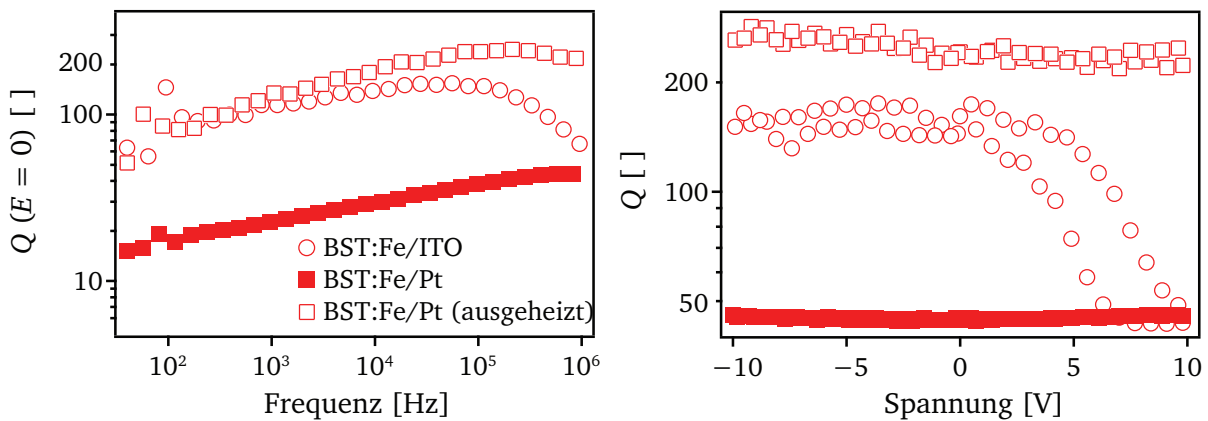


Abbildung 7.22: Verlauf von $Q(f)$ und $Q(U)$ für Pt/BST:Fe/Elektrode-Systeme. Es werden zwei BST-Dünnschichten betrachtet, die gleichzeitig abgeschieden wurden, aber anschließend getrennt voneinander entweder mit einer Platin- oder ITO-Elektrode versehen wurden. Die Pt/BST:Fe/Pt-Probe wurde nach der dielektrischen Charakterisierung in Sauerstoff ausgeheizt. In diesem Fall wurden die Messungen an dem gleichen Punkt durchgeführt.

Es gibt zwei mögliche Szenarien, die dazu führen könnten, dass mit einer oberen Platin-Elektrode ein Ausheizschritt notwendig ist, um hohe Werte von Q zu erreichen, während bei einer oberen ITO-Elektrode der Qualitätsfaktor bereits direkt nach der Abscheidung hoch ist. Einerseits könnte die Platin-Abscheidung die Eigenschaften der BST-Dünnschicht verschlechtern, andererseits könnte die ITO-Abscheidung die Schichteigenschaften positiv beeinflussen. Weiterhin deutet die Tatsache, dass durch Heizen der Pt/BST:Fe/Pt-Systeme auf etwa $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Anbieten einer sauerstoffreichen Atmosphäre der Q -Faktor verbessert werden kann, darauf hin, dass Sauerstoffleerstellen in den Prozess der Erhöhung des Qualitätsfaktors involviert sind. Die Konzentration der Sauerstoffleerstellen sollte beim Ausheizen reduziert werden. Ähnliches wird auch für den PZT/Pt-Kontakt diskutiert, wobei auch die katalytische Wirkung von Platin und die Porosität der Platinelektrode zu berücksichtigen ist [72, 281].

Im Fall der Verminderung von Q durch die Platin-Abscheidung würde dies bedeuten, dass hierdurch Sauerstoffleerstellen in der BST-Dünnschicht induziert werden. Zudem geht aus den Impedanzmessungen hervor, dass die durch die Platin-Abscheidung induzierte Veränderung der BST-Eigenschaften keine reine Grenzflächenmodifizierung sein kann, sondern eine Veränderung des Volumenmaterials erfolgt sein muss. Wäre einzig die Grenzfläche an der oberen Elektrode betroffen, dann sollte auch für das unausgeheizte Pt/BST:Fe/Pt-System ein mit dem Pt/BST:Fe/ITO-System vergleichbarer spannungsabhängiger Verlauf von Q resultieren. In diesem Fall wäre bei negativen Spannungen ein deutlich höherer Qualitätsfaktor zu erwarten. Folglich kann eine Änderung der Injektionseigenschaften aufgrund der Abscheidung von Platin auf BST als Ursache für den geringen Qualitätsfaktor ausgeschlossen werden und nur eine Änderung der Volumeneigenschaften der BST-Dünnschicht zu diesem Effekt führen. Da jedoch aufgrund der Abscheidung von Platin bei Raumtemperatur keine Diffusion von Sauerstoff erwartet werden, ist dieses Szenario unwahrscheinlich.

Eine andere Möglichkeit, die Messungen in Abbildung 7.22 zu erklären, bildet die Überlegung, dass die BST-Dünnschicht nach der Abscheidung mit Sauerstoffleerstellen angereichert sein könnte. Während dieser Zustand durch die Platin-Abscheidung nicht verändert wird, kann vermutet werden, dass

bei der Abscheidung von ITO der Sauerstoff aus dem Target genügt, um die BST-Dünnschicht ausreichend zu oxidieren und damit den Qualitätsfaktor zu erhöhen. In diesem Fall scheint eine Diffusion von Sauerstoff plausibel, da die Abscheidung von ITO bei 400 °C stattfand. Um dies zu bestätigen und die Interpretation dieses Effekts zu erleichtern, wären weitere Versuche – wie die Abscheidung von Platin unter Sauerstoffatmosphäre und bei erhöhten Temperaturen oder die Abscheidung von ITO bei Raumtemperatur – hilfreich.

7.6 Zusammenfassung der dielektrischen Eigenschaften von Pt/BST/Elektrode-Systemen

Die vorgestellten Messungen von Pt/BST/Elektrode-Systemen mittels Impedanzspektroskopie führten zu einer Vielzahl von Erkenntnissen, die es ermöglichen, den Ladungstransport in BST-Dünnschichten besser zu verstehen. Allen voran steht die Aufstellung des qualitativen Verlaufs der Zustandsdichte im Bereich des Leitungsbandminimums E_{LB} . Als zentrales Ergebnis kann die Schlussfolgerung gesehen werden, dass „Urbach states“ unterhalb von E_{LB} existieren müssen, um die frequenzabhängigen Impedanzmessungen an Pt/BST/ITO-Systemen zu erklären. Als Indikator hierfür ist der Übergang von einer symmetrischen zu einer asymmetrischen Verteilungsfunktion von Relaxationszeiten zu sehen. Wichtig ist hierbei die Tatsache, dass diese Schlussfolgerung erst durch die Untersuchung von BST-Dünnschichten mit injizierenden Elektroden wie ITO ermöglicht wird, da nur im Fall einer hohen Dichte von Überschussladungsträgern die „Urbach states“ in dem Maße gefüllt werden, dass diese die dielektrischen Eigenschaften signifikant beeinflussen. Werden diese Zustände zunehmend gefüllt, so steigt die Beweglichkeit der Ladungsträger an. Folglich lässt sich die Hypothese aufstellen, dass in BST-Dünnschichten die Beweglichkeit von Ladungsträgern von der lokalen Ladungsträgerdichte abhängt. Diese Einsicht wird einen signifikanten Schwerpunkt bei den numerischen Simulationen von raumladungsbegrenzten Strömen in BST bilden, da dieses Attribut – falls es wirklich zutrifft – auch die jU-Charakteristik bestimmen müsste.

Weiterhin kann durch die Erkenntnis einer gesteigerten Einflussnahme von „Urbach states“ bei BST-Dünnschichten im Vergleich zu Einkristallen die für Dünnschichten beobachtete geringere Beweglichkeit der Ladungsträger ($< 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [133] und diese Arbeit) relativ zu Einkristallen ($0,5\text{--}5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [126, 128–130]) nachvollzogen werden. Hierbei ist wichtig, dass in BST-Dünnschichten durch die starke Lokalisierung eines Ladungsträgers eine im Vergleich zum reinen Bandtransport verminderte Beweglichkeit resultiert. Beschrieben wird dies über den inversen Lokalisierungsradius α . Da eine geringere Beweglichkeit zu einem geringeren Stromfluss führt, wirken sich die „Urbach states“ positiv auf den Qualitätsfaktor Q der Dünnschichtvariablen aus. Weiterhin scheint eine höhere Akzeptor-Dichte die Lokalisierung zu erhöhen und damit die Beweglichkeit zu senken, sodass für BST:Fe-Dünnschichten die höchsten Werte für Q ermittelt wurden.

Die Systematik der Interpretation von Impedanzmessungen folgte dem allgemeinen Ansatz, die Aufstellung eines repräsentativen Ersatzschaltbildes als Fundament für eine verlässliche Deutung der einzelnen Merkmale und Besonderheiten von frequenzabhängigen Impedanzmessungen anzusehen. Ausgehend von dieser Basis folgte eine phänomenologische Beschreibung der Impedanzdaten, die in der Aufstellung eines Transportmodells der Ladungsträger mündete. Hierbei wurde mittels Gleichung 7-4 argumentiert, die die Hüpfwahrscheinlichkeit ν eines Ladungsträgers zwischen zwei

lokalisierten Zuständen beschreibt. Als relevante Parameter im Rahmen dieser Beschreibung konnten die Aktivierungsenergie E_A als Ursache für eine symmetrische Verteilung von Relaxationszeiten und eine Variation des inversen Lokalisierungsradius α – ein Maß für die Ausdehnung eines lokalisierten Zustands – als Grundlage für eine asymmetrische Verteilungsfunktion erkannt werden. Im Folgenden soll im Detail auf die Aspekte, die zu dieser Schlussfolgerung führten, eingegangen werden.

Die frequenzabhängigen Impedanzmessungen an Pt/BST/Elektrode-Systemen wurden zunächst genutzt, um ein repräsentatives Ersatzschaltbild zu erstellen. Dieses Ersatzschaltbild, dargestellt in Abbildung 7.2 rechts, besteht aus einer parallelen Anordnung von C_p , R_p und einem „constant phase element“ (CPE), die in Serie mit R_s und L geschaltet sind. Hierbei gibt L eine durch den Messaufbau bedingte Induktivität wieder, die für die betrachteten Messungen vernachlässigbar klein ist. R_s gibt den seriellen Widerstand an, der über die Leitfähigkeit des Elektrodenmaterials dominiert wird. Für Pt/BST/Pt-Systeme konnte ein serieller Widerstand von 0,3–10 Ω und für Pt/BST/ITO-Systeme von 5–24 Ω erhalten werden. Die jeweils höchsten Werte sind sehr wahrscheinlich auch durch einen seriellen Widerstand des Messaufbaus beeinflusst.

Die Kapazität des Pt/BST/Elektrode-Varaktors wird in diesem Ersatzschaltbild durch C_p angegeben, während R_p den Widerstand des Leckstroms in einer BST-Dünnschicht angibt. Es wurde gezeigt, dass R_p nur bestimmt werden kann, wenn das betrachtete System im gemessenen Frequenzraum eine Relaxation aufweist. Dies kann nur für Pt/BST/ITO-Systeme mit ausreichender Injektion von Elektronen über den BST/ITO-Kontakt beobachtet werden. Der Leckwiderstand von Pt/BST/Pt-Systemen ohne angelegte Gleichspannung kann somit zu $> 10^{12} \Omega$ abgeschätzt werden. Der Leckwiderstand hängt stark von dem verwendeten BST-Targetmaterial ab und sinkt in der Reihenfolge BST_{HI} , BST_{LO} und $BST:Fe$ ab, wie in Abbildung 7.17 gezeigt wurde. Somit konnten die anhand von Strom-/Spannungsmessungen (Abbildung 6.7) getroffenen Aussagen bezüglich der Reduktion der Beweglichkeit von Ladungsträgern aufgrund von Fallenzuständen über die Impedanzdaten bestätigt werden.

Es hat sich weiterhin gezeigt, dass für eine zufriedenstellende Anpassung der Messdaten die Berücksichtigung eines CPE unabdingbar ist, dessen Impedanz über die Parameter PHI und T ausgedrückt werden kann. In diesem Zuge wurde deutlich herausgestellt, in welcher Form der Parameter PHI sich in der Steigung des Realteils $\partial \log Z' / \partial \log f$ und des Imaginärteils $\partial \log Z'' / \partial \log f$ der Impedanz widerspiegelt. Eine Zusammenfassung der Einflüsse von PHI auf die Frequenzabhängigkeit von Impedanzgrößen ist in Abbildung 7.13 gegeben. Das zum Anpassen von Impedanzdaten genutzte CPE repräsentiert eine symmetrische Verteilung von Relaxationszeiten. Es konnte aufgezeigt werden, dass die Anpassung mit einer symmetrischen Verteilung von Relaxationszeiten nur die Messdaten von Pt/BST/Pt- und Pt/BST_{LO}/ITO-Systemen hinreichend gut trifft.

Um hingegen die Asymmetrie der Verteilungsfunktion, die bei Pt/BST_{HI}/ITO-Systemen auftritt, zu erklären, wurde zunächst ein Verständnis für die zugrundeliegenden Ursachen einer symmetrischen Verteilungsfunktion aufgebaut. Den Ausgangspunkt für diese Diskussion bildete die Hüpfwahrscheinlichkeit ν eines Ladungsträgers, die über Gleichung 7-4 ausgedrückt wird. In diesem Zusammenhang konnte klargestellt werden, dass die aus temperaturabhängigen Strom-

/Spannungsmessungen bestimmten Defektzustände, die sich 0,65–0,72 eV unterhalb des Leitungsbandminimums E_{LB} befinden, für die symmetrische Verteilung von Relaxationszeiten verantwortlich sein müssen. Der Wert der Aktivierungsenergie E_A konnte über temperaturabhängige Impedanzmessungen bestätigt werden. Als Ursache für die Zustände wurden in Abschnitt 6.4 extrinsische und intrinsische Defektzustände diskutiert. Hierfür wurden unter Anderem die relativ geringe Temperatur von 650 °C während der Abscheidung der BST-Dünnschichten und die unterschiedliche Art und Konzentration von Fremdatomen in den verwendeten BST_{HI} -, BST_{LO} - und $BST:Fe$ -Targets verantwortlich gemacht.

Das Auftreten einer asymmetrischen Verteilung von Relaxationszeiten wurde mit der Notwendigkeit verknüpft, eine Aufweichung der Leitungsbandkante zu berücksichtigen. Diese Aufweichung wurde über elastisch und elektrostatisch begründete Fluktuationen des Bandverlaufs erklärt, da hieraus Zustände unterhalb des Leitungsbandminimums E_{LB} resultieren. Diese Zustände werden als „Urbach states“ bezeichnet und auf eine lokale Variation der Dichte, Zusammensetzung oder Ladungsträgerdichte zurückgeführt. Da die Dichte dieser Zustände mit dem Abstand zu E_{LB} abnimmt, konnte daraus eine asymmetrische energetische Variation des inversen Lokalisierungsradius α , der in die Hüpfwahrscheinlichkeit ν eingeht, abgeleitet werden. Daraus folgte eine asymmetrische Verteilung von Relaxationszeiten. Es wurde erkannt, dass α umso kleiner wird, je näher sich die energetische Lage eines Zustands an E_{LB} befindet. Folglich wird die Beweglichkeit eines Ladungsträgers erhöht, wenn dieser einen energetisch höher gelegenen Zustand besetzt. Die Steigerung erfolgt so lange, bis der Ladungsträger einen delokalisierten Zustand im Leitungsband besetzt und somit eine Sättigung der Beweglichkeit eintritt. Dies wird dann als „mobility edge“ bezeichnet.

Im Rahmen der Auswertung der Impedanzdaten von Pt/BST/Elektrode-Systeme wurde deutlich gemacht, dass die Einflussnahme von „Urbach states“ auf den Ladungstransport von BST-Dünnschichten nur durch die Nutzung einer injizierenden Elektrode wie ITO möglich ist. Einzig eine injizierende Elektrode gestattet die Präsenz einer so hohen Ladungsträgerdichte in BST, dass die Zustände nahe dem Leitungsbandminimum besetzt werden und somit die Beweglichkeit der Ladungsträger erhöht wird. Die Schlussfolgerungen aus dem Auftreten einer symmetrischen und asymmetrischen Verteilung von Relaxationszeiten führten schließlich auf die Formulierung der Zustandsdichte für BST-Dünnschichten im Bereich des Leitungsbandes nach den Abbildungen 7.8 und 7.11.

Weiterhin wurden Unterschiede in den Parametern C_p , R_p , Φ , T und R_s in Bezug auf die obere Elektrode und das BST-Target für Pt/BST/Elektrode-Systeme diskutiert. Hierbei wurde deutlich, dass Φ für Pt/BST/Pt-Systeme in einem engen Bereich zwischen 0,8 und 0,9 zu finden ist, während Φ bei Pt/BST/ITO-Systemen je nach Targetmaterial größere oder kleinere Werte annimmt. Weiterhin wurde eine Beziehung zwischen den Parametern Φ und T sowie dem Qualitätsfaktor Q der Varaktoren festgestellt. Hierfür wurden Pt/BST:Fe/Pt-Systeme vor und nach einem Ausheizschritt verglichen. Hierbei wurde deutlich, dass mit dem Ausheizschritt und steigendem Q der Parameter T abnimmt, während Φ keine Veränderung zeigt. Die Tatsache einer Unveränderlichkeit von Φ mit dem Ausheizschritt verdeutlicht, dass dieser Parameter einen Eindruck über den Kristallinitätsgrad

der Probe liefert, der durch einen Ausheizschritt mit Temperaturen unterhalb der Abscheidetemperatur von BST-Dünnschichten nicht verändert werden kann.

Die frequenzabhängigen Impedanzmessungen an Pt/BST/ITO-Systemen machten weiterhin deutlich, dass mit steigender Frequenz die injizierenden Eigenschaften der BST/ITO-Grenzfläche unterdrückt werden. Im Bereich von 1 MHz zeichnet sich somit auch ein Pt/BST/ITO-System durch ein rein kapazitives Verhalten aus. Dieser Umstand ermöglicht auch für diese Systeme eine Bestimmung der relativen Permittivität ϵ_r ohne Einfluss von Raumladungen. Der Verlauf von $\epsilon_r(E)$ wird für die numerische Simulation von raumladungsbegrenzten Strömen in Kapitel 8.2.5 benötigt.

Die Pt/BST/Elektrode-Varaktoren wurden weiterhin auf ihre ungesteuerte Permittivität, Steuerbarkeit und den minimalen Qualitätsfaktor bei 1 MHz untersucht. Es wurde deutlich, dass die Verwendung von ITO als obere Elektrode die Steuerbarkeit senkt. Der Q-Faktor liegt für einen Großteil der Schichten – vornehmlich Pt/BST_{HI}/ITO-Systeme – weit unter den in dieser Arbeitsgruppe erhaltenen Bestwerten. Für die Pt/BST/Pt-Systeme liegt dies darin begründet, dass diese Systeme überwiegend unausgeheizt betrachtet wurden. Die Ursache für die geringen Werte von Q für Pt/BST/ITO-Schichten ist hauptsächlich in dem hohen seriellen Widerstand der ITO-Schicht zu suchen. Für geringere Frequenzen können auch mit ITO-Elektrode Werte von Q erhalten werden, die vergleichbar zu Pt/BST/Pt-Systemen ausfallen.

In dieser Arbeit zeigten die Pt/BST:Fe/Elektrode-Systeme die Varaktoren mit der besten Güte. Als vorrangige Eigenschaften, die hierzu führen, lassen sich die Lage des Fermi-niveaus, welches sich unterhalb der Defektzustände um E_A befindet (siehe Abbildung 6.16), und der daraus resultierende relativ hohe Leckwiderstand R_p (siehe Abbildung 7.17) nennen. Mit der niedrigen Lage des Fermi-niveaus geht eine geringere Anzahl freier Ladungsträger einher, die auf Dipoländerungen reagieren können. Weiterhin wird mit Bezug auf das Vorhandensein von „Urbach states“ deutlich, dass mit der Absenkung der freien Ladungsträgerdichte auch eine Absenkung der Beweglichkeit der Ladungsträger folgt, sodass letztendlich der dielektrische Verlust gesenkt wird. Folglich erklärt dieses mit Strom-/Spannungs- und Impedanzmessungen gezeichnete Bild konsistent, weshalb die Dotierung von BST-Dünnschichten mit Akzeptoren, wie sie mit Eisen [137–141], Kobalt [144], Nickel [145], Magnesium [147] und Mangan [137] durchgeführt wurde, erfolgreich den Verlust eines Varaktors senkt.

Abschließend wurde auf die Änderung von Q eingegangen, die die Platin-Abscheidung auf die BST-Dünnschicht bewirkt. Anhand von Pt/BST:Fe/ITO-Systemen konnte gezeigt werden, dass BST-Dünnschichten durch eine Abscheidung von ITO bei 400 °C ohne das Hinzufügen von zusätzlichem Sauerstoff über das Prozessgas hohe Werte von Q aufweisen können. Für Pt/BST:Fe/Pt-Systeme ist jedoch ein nachträglicher Ausheizschritt in Sauerstoff notwendig. Als Ursache für diese Differenz wurde ein reiner Grenzflächeneffekt ausgeschlossen. Daher wird vermutet, dass über Sauerstoffleerstellen eine Änderung der Volumeneigenschaften der BST-Dünnschicht eintritt. Die indirekte Oxidation der BST-Dünnschicht und das Ausheilen von Sauerstoffleerstellen durch Sauerstoff aus dem ITO-Target während der ITO-Abscheidung wird hierbei als wahrscheinlicher angesehen als die Erzeugung von Sauerstoffleerstellen bei der Platin-Abscheidung.

8 Simulation von raumladungsbegrenzten Strömen in BST-Dünnschichten

Numerische Simulationen von raumladungsbegrenzten Strömen sollen in dieser Arbeit als Schlüssel für ein besseres Verständnis des Stromtransports in BST-Dünnschichten dienen. Inwieweit Simulationen einen Zugewinn zur detaillierteren theoretischen Beschreibung des Material- und Bauteilverhaltens liefern können, steht und fällt mit der Vollständigkeit und Qualität der in die Simulation eingehenden systemspezifischen Parameter. Die hierfür maßgeblichen Eigenschaften der BST-Dünnschicht und ihrer Grenzflächen wurden in den vorangegangenen Kapiteln anhand ausgewählter Proben in elektronischer (Kapitel 5), elektrischer (Kapitel 6) und dielektrischer (Kapitel 7) Hinsicht erarbeitet und sollen nun in die Simulationen einfließen. Weitere Einflussbereiche wie die strukturellen Eigenschaften und zusätzliche elektrische Eigenschaften wurden in Abschnitt 2.3.3 der Grundlagen eingeführt.

Dieses Kapitel ist in drei Bereiche eingeteilt. Zunächst werden die Referenzmessungen an Pt/BST_{HI}/ITO-Systemen vorgestellt, die zum Vergleich mit simulierten jU-Kennlinien ausgewählt wurden. Anschließend sollen die numerischen Simulationen schrittweise vertieft werden, bis eine Übereinstimmung von Simulation und Messung erreicht ist. Hierfür wird es notwendig sein, BST-spezifische Eigenschaften wie die feldabhängige Permittivität in die Simulationen miteinzubeziehen. Abschließend sollen die über die Simulationen bestimmten Parameter diskutiert und in Bezug zu experimentellen Befunden gesetzt werden.

Die zum Vergleich der numerischen Simulationen genutzten gemessenen jU-Kennlinien von Pt/BST_{HI}/ITO-Systemen werden anhand der in Kapitel 6 vorgestellten Erkenntnisse der Strom-/Spannungsmessungen ausgewählt. In diesem Kapitel wurde festgehalten, dass für die Betrachtung raumladungsbegrenzter Ströme in BST-Dünnschichten ausschließlich die titanreiche Zusammensetzung herangezogen werden kann. Dies liegt darin begründet, dass nur die Grenzfläche von ITO zu BST mit titanreicher Zusammensetzung einen Ohm'schen Kontakt liefert. Zudem bildet sich nur für Systeme mit einer BST_{HI}-Dünnschicht die Gleichstrombedingung zuverlässig aus, was zu einem ausreichend homogenen Verlauf der jU-Kennlinie führt. Das Erreichen dieser Bedingung ist für die numerischen Simulationen unabdingbar, da in diesem Fall nur Gleichgewichtsbedingungen betrachtet werden, um die Simulationen zu vereinfachen. Aufgrund der aufgeführten Kriterien werden für die numerischen Simulationen ausschließlich Pt/BST_{HI}/ITO-Systeme mit titanreicher Zusammensetzung herangezogen. Um den Einfluss der BST-Schichtdicke in die Theorie der Simulation raumladungsbegrenzter Ströme in BST-Dünnschichten einfließen zu lassen, wurde für dieses System eine Schichtdickenreihe angefertigt. Die Ergebnisse der Strom-/Spannungs- und Impedanzmessungen werden in Kapitel 8.1 vorgestellt. Auf einer Auswahl dieser Messungen werden dann die numerischen Simulationen aufbauen.

Zudem wurde in Abschnitt 6.2.2 zur eingehenden Beschreibung der jU-Charakteristik der Exponent der Spannung m_U eingeführt, der die Steigung der jU-Kennlinie bei doppellogarithmischer Auftragung beschreibt. Dieser Parameter wird bei den folgenden numerischen Simulationen eine tragende Rolle spielen, um die Auswirkungen der Simulationsparameter auf die resultierende jU-Kennlinie zu interpretieren.

Die Vorstellung der numerischen Simulationen, deren Grundlage fundamentale Gleichungen wie die eindimensionale Poisson-Gleichung und die Stromgleichung für Elektronenstrom darstellen, ist in mehrere Teilbereiche unterteilt. Zunächst soll ein Vergleich des Verlaufs idealer raumladungsbegrenzter Ströme zwischen analytischen Ausdrücken und simulierten jU-Kennlinien stattfinden, um die Zuverlässigkeit des Programmcodes nachzuweisen. Anschließend soll mit der Verfeinerung der Randbedingungen die Notwendigkeit der Einbindung der Grenzflächen eines Pt/BST/ITO-Systems in die Simulation diskutiert werden. Im nächsten Schritt soll die Wirkung der Feldabhängigkeit der relativen Permittivität auf jU-Kennlinien vorgestellt werden. Letztlich wird über verschiedene Ansätze eine variable Beweglichkeit der Ladungsträger eingeführt, was schließlich eine erfolgreiche Anpassung der simulierten jU-Kennlinien an die Messdaten bereitstellt.

8.1 Vorstellung der Probenserie für die Simulation der jU-Kennlinien von Pt/BST/ITO-Systemen mit verschiedenen BST-Schichtdicken

In Abschnitt 6.3 hat sich herausgestellt, dass das Pt/BST_{HI}/ITO-System mit einem Exponenten der Spannung m_U im Bereich von 3 bis 4 gute und homogene Injektions- und Transporteigenschaften aufweist. Somit sind die jU-Kennlinien dieses Systems sehr gut als Referenzmessungen zu den numerischen Simulationen von jU-Kennlinien geeignet. Um den über die Simulationen erhaltenen Wissenszugewinn zu erhöhen, wurde für dieses System eine Schichtdickenreihe mit Schichtdicken zwischen 150 nm und 525 nm durchgeführt. Um die verschiedenen BST-Schichtdicken zu erhalten, wurde ausschließlich die Abscheidedauer variiert, sodass alle BST-Dünnschichten mit sonst vergleichbaren Abscheideparametern prozessiert wurden.

Zunächst sind in Abbildung 8.1 die doppellogarithmische Auftragung der jU-Kennlinien und der Verlauf von m_U für die Pt/BST_{HI}/ITO-Systeme mit einer Schichtdicke im Bereich von 150 nm und 525 nm aufgetragen. Der Schichtdickeneinfluss ist anhand der Tendenz zu höherer Stromdichte bei geringerer Schichtdicke zu erkennen. Diese ist sowohl für die Elektroneninjektion über den oberen ITO-Kontakt als auch über den unteren Platin-Kontakt zu beobachten, da in der BST-Schicht bei geringerer Schichtdicke und gleicher Spannung ein höheres Feld abfällt. Der Stromfluss über den Pt/BST-Kontakt ist jedoch nicht dargestellt. Jede Messung wurde jeweils bei steigender und abnehmender Spannung gemessen. Im Bereich positiver Spannungen, in dem die Injektion über den BST_{HI}/ITO-Kontakt erfolgt, kann jeweils von Gleichstrombedingungen ausgegangen werden, da in dieser Spannungsrichtung in keinem Fall eine Hysterese beobachtet wurde. Aufgrund dessen werden bei der doppellogarithmischen Auftragung der jU-Kennlinien und dem Verlauf von m_U ausschließlich die Strommessungen bei ansteigender Spannung betrachtet.

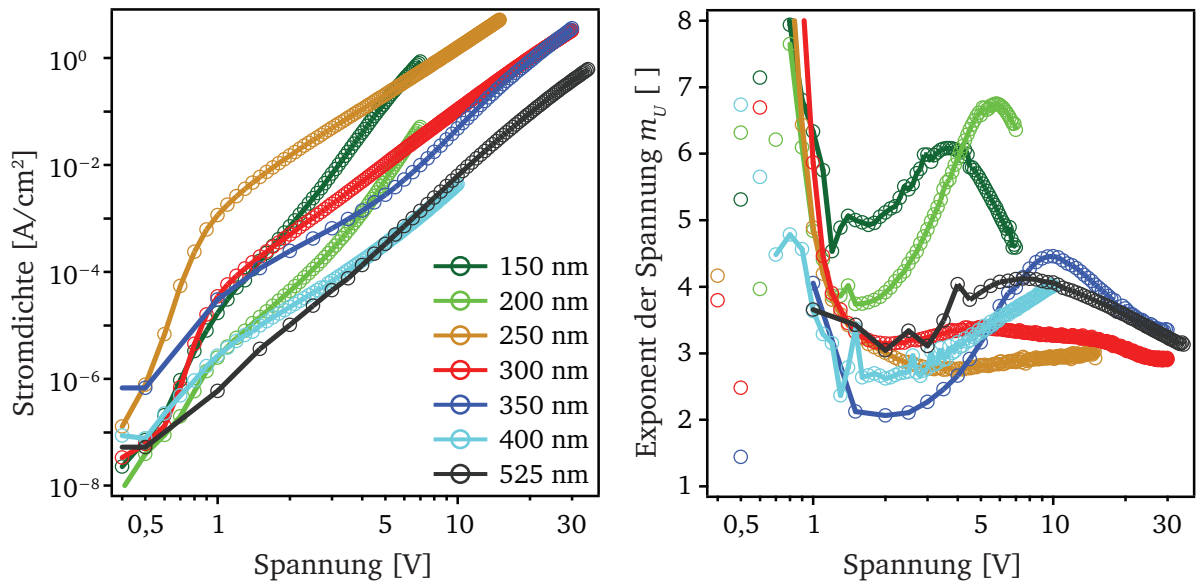


Abbildung 8.1: Links: Auftragung der jU -Kennlinien von Pt/BST_{HI}/ITO-Systemen in doppellogarithmischer Auftragung bei Elektroneninjektion über den BST_{HI}/ITO-Kontakt. Die BST-Schichtdicke wird im Bereich von 150–525 nm variiert. Aus der Erhöhung der BST-Schichtdicke folgt bei gleicher Spannung tendenziell eine Reduktion der Stromdichte. Rechts: Darstellung des Verlaufs von m_U in Abhängigkeit der angelegten Spannung. Im Allgemeinen wird in einem kleinen Bereich geringer Spannungen ein Absinken von m_U beobachtet. Anschließend steigt m_U stark an und bildet in der Regel ein Maximum aus, bevor die Durchbruchfeldstärke erreicht wird. Bis auf den Bereich geringer Spannungen bildet m_U einen relativ homogenen Verlauf aus.

Das Verhalten der Pt/BST_{HI}/ITO-Systeme lässt sich anhand von Abbildung 8.1 in zwei Gruppen einteilen, was über den maximalen Wert von m_U sowie die Höhe der Stromdichte bei geringen Spannungen deutlich wird. Für die Pt/BST_{HI}/ITO-Systeme mit geringen Schichtdicken von 150 nm und 200 nm werden relativ hohe Werte für den Exponenten der Spannung m_U im Bereich von 4 bis 7 beobachtet. Zudem fügen sich diese Systeme nicht in die Tendenz einer steigenden Stromdichte mit sinkender Schichtdicke ein. Die Systeme mit einer BST-Schichtdicke zwischen 250 nm und 525 nm weisen dagegen einen relativ geringen Wert des Exponenten m_U von 2,5 bis 4,5 auf. Bei Spannungen kleiner 2 V sind allgemein starke Schwankungen des Exponenten zu beobachten, sodass eine Interpretation von m_U erschwert ist. Jedoch lässt sich bei näherer Betrachtung für einige Systeme feststellen, dass m_U in diesem Bereich mit steigender Spannung abfällt. Für Spannungen größer 2 V steigt der Exponent der Spannung dann an, um anschließend wieder abzufallen, bevor die Durchbruchfeldstärke erreicht ist. Folglich wird aus der Betrachtung mehrerer Pt/BST_{HI}/ITO-Systeme mit variabler BST-Schichtdicke deutlich, dass m_U auch zu kleinen Spannungen ansteigen kann. Dies ist abhängig von der Dichte der Fallenzustände in einer BST-Dünnschicht, wie in Abschnitt 8.3 gezeigt werden soll. Somit ist es notwendig, die in Abschnitt 6.2.2 vorgestellte phänomenologische Beschreibung des Verlaufs von m_U zu erweitern, sodass von einem Minimum in m_U , welches von einem Maximum in m_U gefolgt wird, ausgegangen werden muss.

Über die Variation der BST-Schichtdicke wird die Untersuchung des Exponenten der Schichtdicke m_d ermöglicht. Für dessen Bestimmung ist es notwendig, die Stromdichte bei definierten Spannungs-

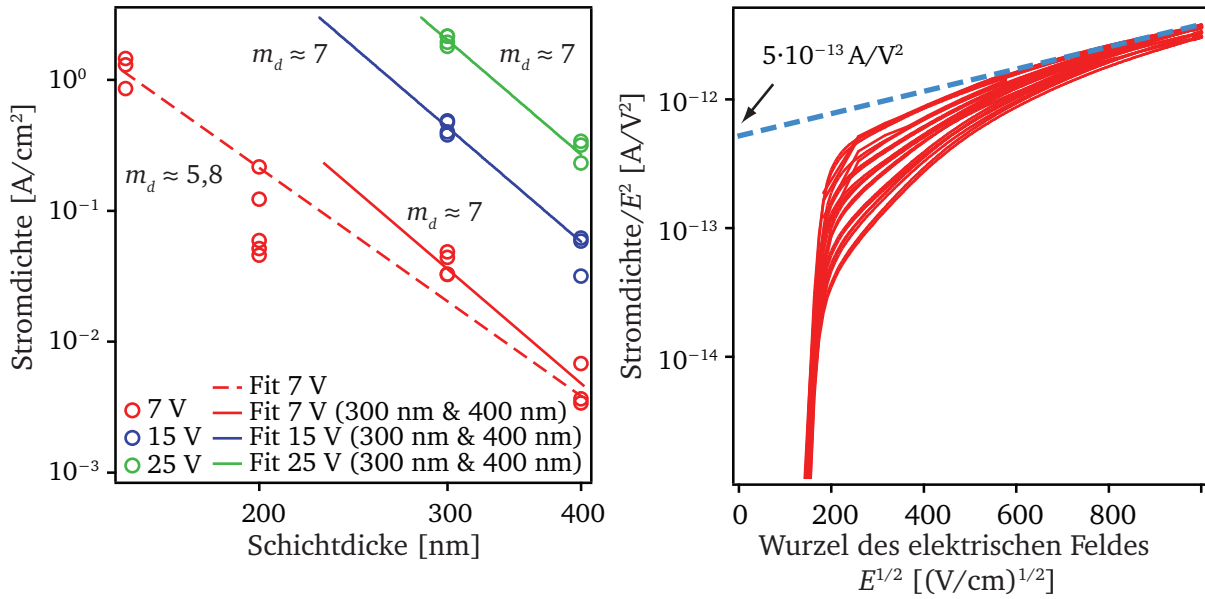


Abbildung 8.2: Links: Auftragung der Stromdichte über der BST-Schichtdicke zur Bestimmung des Exponenten der Schichtdicke m_d . Rechts: Auftragung nach Gleichung 2-71 zur empirischen Abschätzung der Ladungsträgerbeweglichkeit in BST_{HI}-Dünnschichten.

werten der j - U -Kennlinie abzulesen und doppellogarithmisch über der Schichtdicke aufzutragen. Dies geht aus Gleichung 6-2 hervor, die hier zur Erinnerung aufgeführt ist.

$$j \propto \mu \frac{U^{n+1}}{d^{2n+1}} = \mu \frac{U^{m_U}}{d^{m_d}} \quad \text{mit } n \geq 1 \text{ und } m_U \geq 2 \quad (6-2)$$

Nach dieser Gleichung sind der Exponent der Spannung m_U und der Exponent der Schichtdicke m_d über den Parameter n korreliert. Ob diese Korrelation auch für die betrachteten Pt/BST_{HI}/ITO-Systeme auftritt, soll im Folgenden dargelegt werden.

In Abbildung 8.2 ist die Stromdichte in Abhängigkeit der Schichtdicke für die Spannungen von 7 V, 15 V bzw. 25 V dargestellt. Es liegen keine Werte der Stromdichte für die BST_{HI}-Dünnschichten mit einer Schichtdicke von 150 nm und 200 nm bei Spannungen von 15 V und 25 V vor, da hier die Durchbruchfeldstärke bereits bei geringeren Spannungen erreicht ist. Ohne Berücksichtigung der Schichtdicken 150 nm und 200 nm weist m_d bei allen Spannungen einen Wert von etwa 7 auf. Unter Einbeziehung der dünnen Schichten sinkt die Steigung bei 7 V auf 5,8 ab. Somit kann auch für m_d kein definierter Wert angegeben. Nachfolgend sind die Beziehungen zwischen n und m_U sowie m_d gegeben, die bei der Auswertung getrennt voneinander bestimmt wurden.

$$m_U = n + 1 \quad \Rightarrow n \approx 1-6 \quad (8-1)$$

$$m_d = 2n + 1 \quad \Rightarrow n \approx 1,9-3 \quad (8-2)$$

Bei Gültigkeit des Zusammenhangs von Stromdichte j , Spannung U und Schichtdicke d nach Gleichung 6-2 würde der aus m_U und m_d berechnete Wert für n übereinstimmen. Da dies nicht eintrifft, lassen die obigen Beziehungen darauf schließen, dass keine Korrelation von m_U und m_d über n vorliegt. Somit wird deutlich, dass eine relativ einfache Beschreibung der raumladungsbegrenzten Ströme über eine empirische Formel, wie sie in Gleichung 6-2 gegeben ist, für die in dieser Arbeit betrachteten Pt/BST_{HI}/ITO-Systeme nicht möglich ist.

Aus der Tatsache, dass m_U und m_d nicht korreliert werden können und dass m_d mit der Schichtdicke variiert, kann weiterhin darauf geschlossen werden, dass die Schichtdicke einen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der BST-Dünnschicht ausübt. Diese Beobachtung ist eng mit der Schichtdickenabhängigkeit der ungesteuerten Permittivität der hier betrachteten BST-Dünnschichten verknüpft, die in Abbildung 8.3 dargestellt und in Tabelle 7.1 zusammengefasst ist. Als Ursache hierfür kommen Verspannungen der BST-Dünnschicht, die durch das Substrat induziert sein können, in Betracht. Hierauf soll im Rahmen der numerischen Simulationen näher eingegangen werden.

Bevor die Betrachtung der jU -Kennlinien über empirische Gleichungen endgültig verworfen wird, soll noch eine Variante zum Einbeziehen der Feldabhängigkeit der Beweglichkeit nach [199, 203–206] vorgestellt werden. Hierfür wird die in den Grundlagen eingeführte und hier zur Erinnerung aufgeführte Gleichung 2-71 genutzt.

$$\frac{j}{E^2} = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \mu_0 \frac{1}{d} \exp(\beta \sqrt{E}) \quad (2-71)$$

Bei Auftragung von $\ln(j/E^2)$ über $E^{1/2}$ wird hierbei eine Gerade erwartet. In Abbildung 8.2 rechts ist diese Auftragung für ein Pt/BST_{HI}/ITO-System mit einer BST-Schichtdicke von 300 nm gezeigt. Die Auftragung bildet jedoch nur bei hohen Spannungen einen geradenähnlichen Verlauf aus. Anhand des y-Achsenabschnitts von $5 \cdot 10^{-13} \text{ A/V}^2$ kann die Beweglichkeit zu etwa $8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ abgeschätzt werden. Aufgrund der Vernachlässigung von Fallenzuständen und der Feldabhängigkeit der Permittivität kann dieser Wert jedoch nur als Abschätzung dafür dienen, in welcher Größenordnung sich die Beweglichkeit der Elektronen in der BST-Schicht bewegt. Zudem ist die Berechnung des elektrischen Feldes über die angelegte Spannung nicht zulässig, da das Feld innerhalb der BST-Dünnschicht aufgrund des raumladungsbegrenzten Stromes nicht konstant ist. Dieses Beispiel zeigt einmal mehr, dass die Effekte, die auf die Charakteristik einer jU -Kennlinie wirken, nicht separat behandelt werden können und es keine Alternative zu einer Simulation der jU -Kennlinien gibt.

Als Referenzmessungen für die folgenden numerischen Simulationen von jU -Kennlinien werden die in Abbildung 8.3 dargestellten Pt/BST_{HI}/ITO-Systeme mit BST-Schichtdicken von 150 nm, 200 nm, 350 nm und 525 nm ausgewählt. Hierbei sind der doppellogarithmische Verlauf der jU -Kennlinie, der Verlauf des Exponenten der Spannung m_U und der Verlauf der feldabhängigen Permittivität dargestellt. Die Messungen gelten jeweils für Elektroneninjektion über den BST_{HI}/ITO-Kontakt. Die jU -Kennlinien dieser Systeme weisen alle die prägnante Charakteristik im Verlauf von m_U auf, die sich über ein Minimum, gefolgt von einem Maximum, auszeichnet. Zudem weisen alle Referenz-

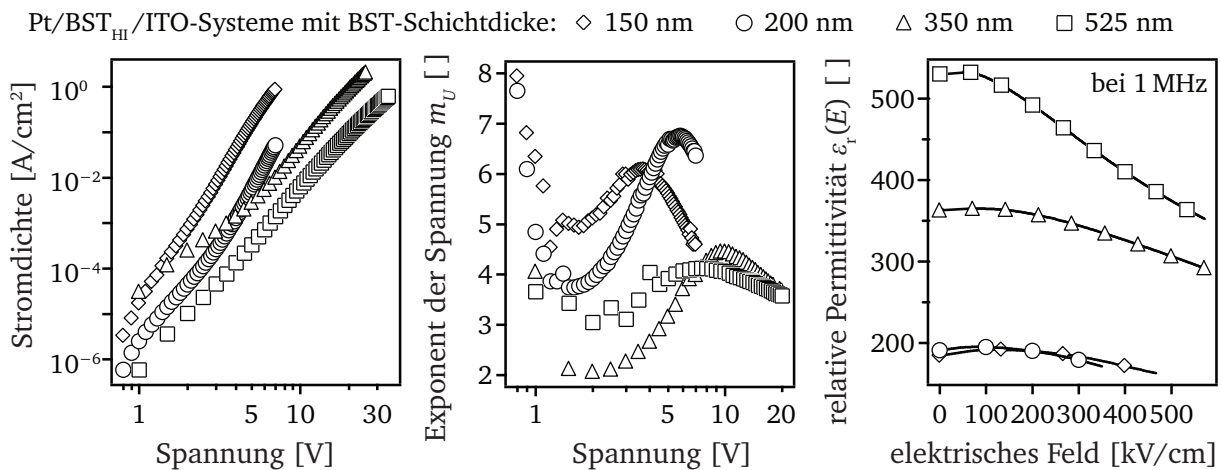


Abbildung 8.3: Übersicht der ausgewählten Pt/BST_{HI}/ITO-Systeme für die numerischen Simulationen. Links: Auftragung der jU -Kennlinien von Pt/BST_{HI}/ITO-Systemen. Mitte: Darstellung des Verlaufs von m_U in Abhängigkeit der angelegten Spannung. Rechts: Verlauf der relativen Permittivität in Abhängigkeit des elektrischen Feldes. In diesem Fall ist die Berechnung des elektrischen Feldes erlaubt, da in Kapitel 7.3 gezeigt werden konnte, dass E bei 1 MHz in der BST-Dünnschicht als konstant angenommen werden kann.

messungen einen sehr homogenen Verlauf auf. Durch die Herausnahme der jU -Kennlinien einiger BST-Schichtdicken soll der hohe Simulationsaufwand auf wenige Systeme reduziert werden. Die allgemeine Gültigkeit bleibt erhalten, da die Systeme mit maximaler und minimaler Schichtdicke bei den Simulationen inbegriffen sind.

Die vornehmliche Aufgabe der numerischen Simulationen wird es sein, Gründe für den Anstieg und Abfall von m_U mit der Spannung zu finden.

8.2 Schrittweise Darlegung der numerischen Simulationen von jU -Kennlinien

In diesem Abschnitt soll auf Grundlage von fundamentalen Gleichungen wie der eindimensionalen Poisson-Gleichung 8-3 und der Stromgleichung 8-4 für Elektronenstrom schrittweise ein Verständnis für die numerischen Simulationen von raumladungsbegrenzten Strömen aufgebaut werden.

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = -\frac{dE(x)}{dx} = -\frac{\rho_{sc}(x)}{\epsilon_r\epsilon_0} \quad \text{mit } \varphi(d) - \varphi(0) = U \quad (8-3)$$

$$j = qn(x)\mu_e E(x) + qD_e \frac{\partial n(x)}{\partial x} \quad (8-4)$$

Hierbei sind n die Ladungsträgerdichte, q die Ladung der Ladungsträger, μ_e die Beweglichkeit der Elektronen und D_e ihre Diffusionskonstante. Die Poisson-Gleichung beschreibt den Zusammenhang von Potential φ und Raumladungsdichte ρ_{sc} der nicht kompensierten Ladungen. Diese nicht kom-

pensierten Ladungen bauen die Raumladung („sc“¹) auf und resultieren aus den in das betrachtete Volumen injizierten Ladungsträgern. Somit werden diese Ladungsträger extrinsisch eingebracht, sodass sie in dieser Arbeit den Index „ext“ erhalten. Im Gegensatz hierzu können Ladungsträger auch kompensiert vorliegen, wenn sie durch intrinsische Defekte im betrachteten Volumenmaterial erzeugt wurden. Diese Ladungsträger erhalten den Index „int“. Zusätzlich hierzu können beide Ladungsträger frei beweglich („free“) oder gefangen („trap“) vorliegen. Eine ausführliche Einteilung der Ladungsträgerspezies wird erst mit dem Auftreten der Notwendigkeit, diese Ladungsträger zu unterscheiden, in Abschnitt 8.3 gegeben. Es gilt zu beachten, dass sich φ und ρ_{sc} gegenseitig bedingen. Dies lässt sich damit erklären, dass jede Ladung ein Feld erzeugt, welches eine Kraft auf andere Ladungsträger ausübt.

Der Aufbau der Simulationen erfolgt derart, dass eine konstante Stromdichte vorgegeben und daraus die resultierende Spannung berechnet wird. Der Bereich der Stromdichte wird auf Grundlage von experimentell erhaltenen jU-Kennlinien zunächst auf $j = 1 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ bis $j = 1 \text{ A/cm}^2$ festgelegt und später gegebenenfalls angepasst.

Für die Simulation raumladungsbegrenzter Ströme ist zunächst der Potential- und Feldverlauf bei gegebenem Strom zu berechnen. Der zum Strom gehörige Spannungswert, der zwischen $x = 0$ und $x = d$ anliegt, ergibt sich aus $U = \varphi(d) - \varphi(0)$, wobei für $\varphi(0) = 0 \text{ V}$ gewählt wird und d die Schichtdicke angibt. Aus einer Reihe von Stromdichte- und Spannungswerten resultiert dann die gesuchte jU-Kennlinie. Die Simulationen basieren auf der Lösung eines Ausgangswertproblems mit Hilfe des „solvers“ ode45, der in Abschnitt 3.4 beschrieben ist. Es wird mit einem relativen Fehler von 10^{-6} gerechnet. Die injizierende Elektrode wird im Folgenden auch als Kathode und die Elektrode, an der die Elektronen abfließen, als Anode bezeichnet.

8.2.1 Ideale raumladungsbegrenzte Ströme: Das Child'sche Gesetz

Bei der einfachen Simulation raumladungsbegrenzter Ströme werden nur die unbedingt notwendigen Parameter – das Potential φ , das elektrische Feld E und die Raumladungsdichte ρ_{sc} – als ortsabhängig betrachtet. Der Diffusionsstrom wird für diese Simulationen zunächst vernachlässigt, sodass sich Gleichung 8-4 zum allgemeinen Ohm'schen Gesetz 8-5 umschreiben lässt.

$$j = \sigma(x)E(x) = qn_{\text{curr}}(x)\mu_e E(x) \quad (8-5)$$

Zur Stromdichte j tragen nur Ladungsträger bei, die frei beweglich sind. Da die frei beweglichen Ladungsträger einen extrinsischen oder intrinsischen Charakter aufweisen können, werden diese mit dem Index „curr“² zusammengefasst (siehe Abbildung 8.12).

¹ engl.: space charge

² engl.: current density

Tabelle 8.1: Ausgangsparameter für die numerischen Simulationen von jU-Kennlinien, die sich durch ideale raumladungsbegrenzte Ströme auszeichnen.

Schichtdicke	d	525 nm
Beweglichkeit	μ_e	$1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
Permittivität	ϵ_r	540
intrinsische Ladungsträgerdichte	$n_{\text{int,free}}$	0 cm^{-3}
effektive Masse der Elektronen	m_e^*	$2,3 \cdot m_0$
Gesamtzahl der Fallenzustände	N_{trap}	0 cm^{-3}

Zudem wird der Halbleiter als idealer Isolator angesehen, weshalb intrinsische Ladungsträger und Fallenzustände vernachlässigt werden. Aus dieser Vereinfachung folgt, dass nur injizierte, frei bewegliche Ladungsträger $n_{\text{ext,free}}$ vorhanden sind und berücksichtigt werden, sodass die Gleichungen 8-3 und 8-5 anhand von Gleichung 8-6 verknüpft werden können.

$$\rho_{\text{ges}} = \rho_{\text{sc}} = n_{\text{ges}} \cdot q = n_{\text{curr}} \cdot q = n_{\text{ext,free}} \cdot q \quad (8-6)$$

Für die Betrachtung der folgenden Simulationen soll anstelle der Raumladungsdichte ρ_{sc} die Ladungsträgerdichte $n_{\text{ext,free}}$ herangezogen werden; beide sind nach Gleichung 8-6 proportional zueinander. Jedoch ermöglicht dies im Laufe der Vertiefung der numerischen Simulationen eine einfachere Unterscheidung der verschiedenen Ladungsträgerspezies, die neben den erwähnten injizierten und frei beweglichen Ladungsträgern vorliegen können.

Als Randbedingungen werden zunächst $\varphi(x=0) = 0 \text{ V}$ und $E(x=0) = 1 \cdot 10^{-7} \text{ V/cm}$ gesetzt³, wobei das nahezu verschwindende elektrische Feld den Ohm'schen Charakter der Kathode anzeigt.

In Abbildung 8.4 sind die numerischen Simulationen von $\varphi(x)$, $E(x)$ und $n(x)$ in Form von Linien dargestellt. Für die Berechnung wurde eine Beweglichkeit von $\mu = 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und eine Permittivität von $\epsilon_r = 540$ angenommen. Der Wert der Permittivität orientiert sich an der gemessenen ungesteuerten Permittivität des Pt/BST_{HI}/ITO-Systems mit 525 nm, welches als Vergleichssystem der jU-Kennlinie und des Verlaufs von m_U genutzt wird. Basierend auf der einfachen Theorie raumladungsbegrenzter Ströme werden intrinsische Ladungsträger und Fallenzustände vernachlässigt. Eine Übersicht der Ausgangsparameter für die numerischen Simulationen ist in Tabelle 8.1 gegeben.

Zu dem oben beschriebenen, vergleichsweise einfachen Simulationsansatz sind analytische Lösungen von $\varphi(x)$, $E(x)$ und $n(x)$ verfügbar, die in Abbildung 8.4 den Simulationen gegenübergestellt sind. Dies ermöglicht die Überprüfung der numerischen Simulationen auf Richtigkeit. Die jeweilige Abhängigkeit vom Abstand von der Kathode x ist in Abschnitt 2.4.3 beschrieben und in Abbildung 8.4 zur Erinnerung eingefügt.

³ Das Setzen von $E(x=0) \neq 0$ ist notwendig, da es bei der Simulation nicht möglich ist, das Feld auf exakt $E(x=0) = 0$ zu setzen. Der Algorithmus ist dann aufgrund der Division durch 0 nicht durchführbar. Die Ursache hierfür ist, dass das elektrische Feld nach der Umstellung von Gleichung 8-5 nach n_{curr} im Nenner erscheint.

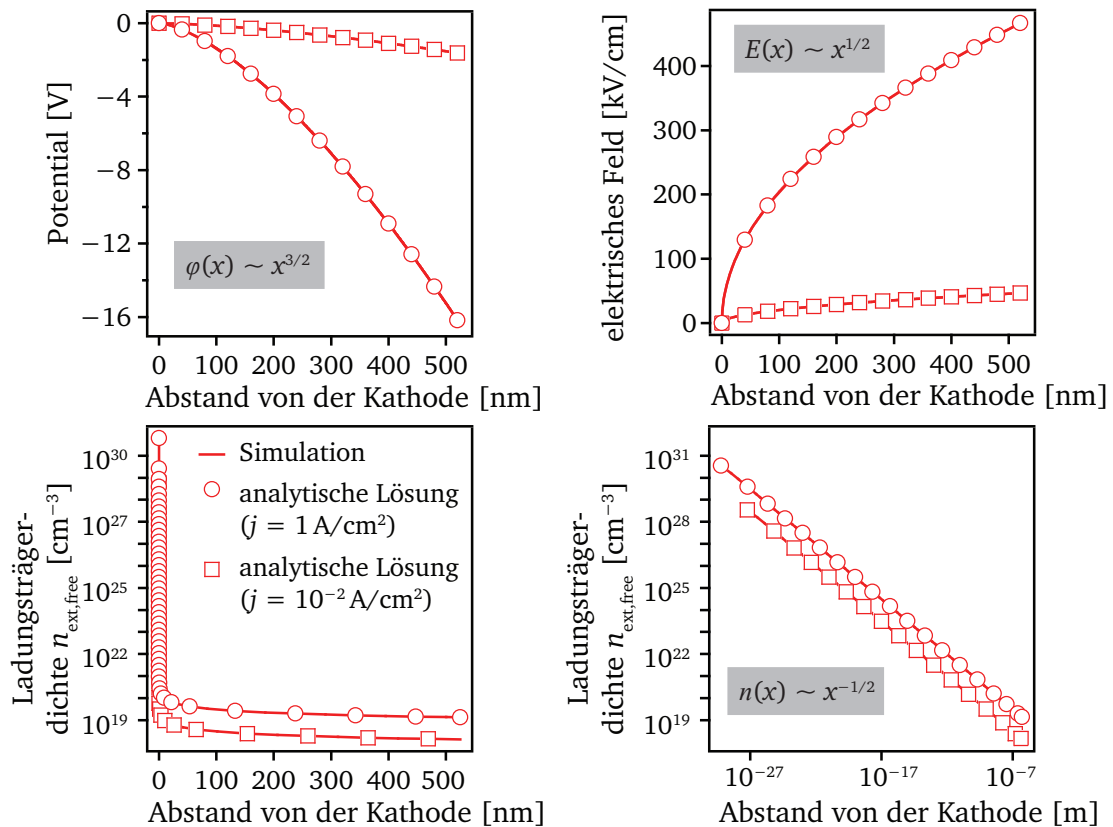


Abbildung 8.4: Verlauf von Potential $\varphi(x)$, Feld $E(x)$ und Ladungsträgerdichte $n(x)$ in Abhängigkeit des Abstands von der Kathode bei einer Stromdichte von $j = 1 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ und $j = 1 \text{ A/cm}^2$. Die Simulationen (Linien) sind der analytischen Lösung (Symbole) gegenübergestellt. Es wurden eine Beweglichkeit von $\mu_e = 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und eine Permittivität von $\epsilon_r = 540$ genutzt. Zur Verdeutlichung, dass die Simulation bereits ab einem Abstand von $1 \cdot 10^{-30} \text{ m}$ ansetzt, ist auch die doppellogarithmische Auftragung der Ladungsträgerdichte über dem Abstand von der Kathode dargestellt.

Es ist erkennbar, dass für den jeweils festgelegten Wert der Stromdichte die Verläufe für $\varphi(x)$, $E(x)$ und $n(x)$ der Simulationen und analytischen Berechnung übereinstimmen. Die Ladungsträgerdichte wird in Abbildung 8.4 auf zwei Arten dargestellt. Über die lineare Darstellung der Ortsachse soll darauf hingewiesen werden, dass die Ladungsträgerdichte sehr schnell mit dem Abstand zur Kathode abfällt, wie es für raumladungsbegrenzte Ströme zu erwarten ist. Jedoch ist dies keine passende Darstellung, um Änderungen von n durch eine Variation der Simulationsparameter deutlich hervorzuheben. Daher soll im Folgenden ausschließlich die zweite Darstellungsweise der doppellogarithmischen Auftragung (Abbildung 8.4 rechts unten) genutzt werden.

Mit Hilfe der doppellogarithmischen Darstellung der Ladungsträgerdichte kann in Abbildung 8.4 zudem verdeutlicht werden, dass die Ladungsträgerdichte bis zu einem Abstand von $1 \cdot 10^{-30} \text{ m}$ von der Kathode berechnet wurde. Somit wurde die Ladungsträgerdichte unphysikalisch nah an der Grenzfläche mit dem injizierenden Kontakt und unrealistisch hoch berechnet. Der Abstand zwischen zwei Punkten auf der x -Skala wird von dem Algorithmus auf Basis des gewählten relativen Fehlers bestimmt. Der „solver“ ode45 hat dabei die Fähigkeit, diesen Fehler vor der Simulation abzuschätzen und so die benötigte Schrittweite anzupassen. Die Beschreibung, wie die Simulation der Punkte, die zu nah an der Kathode liegen und zu hohe Werte der Ladungsträgerdichte aufweisen, umgangen und

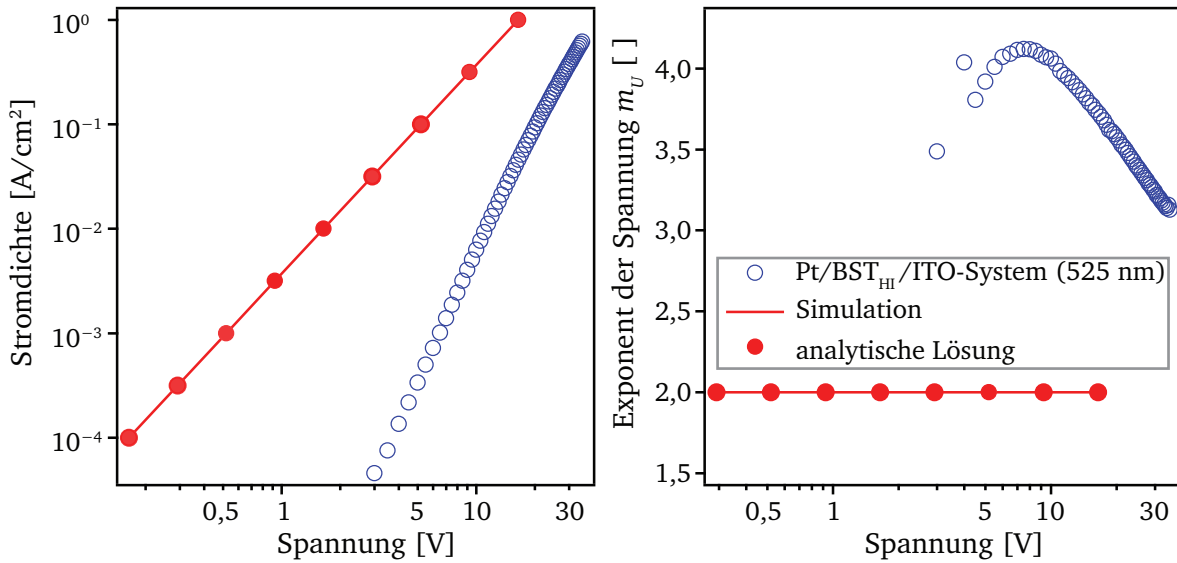


Abbildung 8.5: Auftragung der Stromdichte über der Spannung als Vergleich von Messung, Simulation und analytischer Lösung. Intrinsische Ladungsträger und Fallenzustände wurden vernachlässigt und die Beweglichkeit wurde auf $\mu = 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und die Permittivität auf $\epsilon_r = 540$ gesetzt.

somit ein Bezug zu dem realen $\text{Pt}/\text{BST}_{\text{HI}}/\text{ITO}$ -System mit definierten Barrieren an den Kontakten hergestellt wird, folgt in Abschnitt 8.2.2.

In Abbildung 8.5 sind zudem die jU -Charakteristika von Simulation, analytischer Lösung (Gleichung 2-65) und Messung gegenübergestellt. Da die Verläufe von $\varphi(x)$, $E(x)$ und $n(x)$ von Simulation und analytischer Lösung exakt übereinander liegen, ist auch eine exakte Übereinstimmung der berechneten jU -Kennlinien zu beobachten. Weiterhin ist in Abbildung 8.5 der Exponent der Spannung m_U angegeben. Da auch dieser bei Simulation und analytischer Lösung übereinstimmt, kann davon ausgegangen werden, dass die durchgeführten Simulationen richtige Ergebnisse liefern. Der Exponent m_U weist hierbei einen spannungsunabhängigen Wert von 2 auf, entsprechend der in Gleichung 2-65 gegebenen analytischen Lösung (Child'sches Gesetz).

Folglich sind die numerischen Simulationen in dieser Form durchführbar. Allerdings ist diese Konfiguration der Simulation noch nicht ausreichend, um als Referenz für die weiterführenden Simulationen dienen zu können. Es ist notwendig, Grenzflächeneigenschaften von BST zu Platin und ITO einzubinden. Anschließend kann der jeweils behandelte Parameter als Variation hinzugefügt werden, um dessen Auswirkung auf die jU -Kennlinie gesondert betrachten zu können.

8.2.2 Einbindung der Elektroneninjektion über die BST/ITO-Grenzfläche

In der vorhergehenden Beschreibung wurde der injizierende Kontakt gemäß Mott und Gurney [197] mit Hilfe eines verschwindend kleinen Feldes simuliert, welches eine nahezu unendliche Anzahl von Ladungsträgern an diesem Kontakt zur Folge hat. Da der injizierende Kontakt jedoch nur eine beschränkte Anzahl von Ladungsträgern liefern kann, die über die Höhe der Elektronenbarriere am $\text{BST}_{\text{HI}}/\text{ITO}$ -Kontakt, also an der Kathode, bestimmt ist, stellt dies keine sinnvolle Beschreibung dar. Stattdessen ist es empfehlenswert, die Ladungsträgerdichte n am $\text{BST}_{\text{HI}}/\text{ITO}$ -Kontakt konstant zu

halten. Jedoch ist es nicht möglich, diesen Wert direkt vorzugeben, da die Poisson-Gleichung als Differentialgleichung 2. Ordnung nur $\varphi(x = 0)$ und $E(x = 0)$ als Randbedingungen bei $x = 0$ zulässt. Folglich muss ein Weg gefunden werden, um über die Verknüpfung mit der elektrischen Feldstärke E eine konstante Randbedingung mit $n(x = 0)$ zu erhalten.

Als Eingabeparameter für die späteren Simulationen soll die Elektronenbarriere φ_B dienen, da diese über XPS-Messungen direkt experimentell bestimmt wurde. Über das Integral des Produkts aus der Gesamtzahl von Zuständen $N(E)$ und deren Besetzungswahrscheinlichkeit $F(E)$ – das Fermi-Dirac-Integral (Gleichung 2-44) – lässt sich dann die Ladungsträgerdichte berechnen. Für die BST/ITO-Grenzfläche ergibt sich nach Kapitel 5.2 eine Barriere von $\varphi_B \leq 0,1$ eV für die Elektronen. Daher soll die Diskussion, die an die Verknüpfung von n mit E als Randbedingung anschließt, mit Barrierenhöhen von $\varphi_B = 0,00$ eV, $\varphi_B = 0,10$ eV bzw. $\varphi_B = 0,15$ eV am BST/ITO-Kontakt geführt werden.

Ausgehend von der Ladungsträgerdichte n am BST/ITO-Kontakt soll nun ein Ausdruck für das elektrische Feld E an dieser Stelle gefunden werden. Hierfür wird mit Gleichung 8-5 das allgemeine Ohm'sche Gesetz genutzt, welches n und E über die Stromdichte j und die Beweglichkeit μ_e verbindet. Somit kann über diese Formel das benötigte elektrische Feld am Kontakt berechnet werden, um bei gegebener Ladungsträgerdichte eine geforderte Stromdichte zu erreichen. Dies bedeutet aber auch, dass das elektrische Feld als Randbedingung eine Funktion der Stromdichte j wird und folglich für jeden Punkt der simulierten jU-Kennlinie neu berechnet werden muss. In Abbildung 8.6 wird deutlich, dass diese Herangehensweise über $E(j, x = 0)$ eine konstante Ladungsträgerdichte am Kontakt zur Folge hat, was aufgrund der thermionischen Emission über die gleichbleibende Barriere physikalisch sinnvoll ist.

Zusätzlich kann mit dem berechneten elektrischen Feld $E(j, x = 0)$ anhand von Gleichung 2-58 eine Korrektur der Barriere anhand des Schottky-Effekts ermittelt werden. Im Anschluss daran müssen dann die Ladungsträgerdichte und das elektrische Feld über die modifizierte Barrierenhöhe erneut berechnet werden. Wie im Folgenden deutlich wird, erfährt dieser Effekt jedoch erst bei einer ausreichend hohen Barriere einen merklichen Einfluss, sodass dieser für Elektroneninjektion über den BST/ITO-Kontakt eine untergeordnete Rolle spielt. Im Folgenden sind die einzelnen Schritte zusammengefasst aufgeführt.

1. Vorgabe der Stromdichte j , Barrierenhöhe φ_B am injizierenden Kontakt, Beweglichkeit μ_e und effektiven Masse m_e^*
2. Berechnung der Ladungsträgerkonzentration n am injizierenden Kontakt mithilfe von Gleichung 2-44
3. Berechnung des elektrischen Feldes am injizierenden Kontakt anhand Gleichung 8-5
4. Bestimmung der Barrierenabsenkung aufgrund des Schottky-Effekts über Gleichung 2-58
5. Wiederholung von Schritt 2. und 3.
6. Vorgabe des abschließend berechneten elektrischen Feldes als Randbedingung $E(j, x = 0)$

Der Verlauf von Potential $\varphi(x)$, elektrischem Feld $E(x)$ und Ladungsträgerdichte $n(x)$ innerhalb des Dielektrikums ist in Abbildung 8.6 für eine Barrierenhöhe für Elektronen von $\varphi_B = 0,10$ eV und

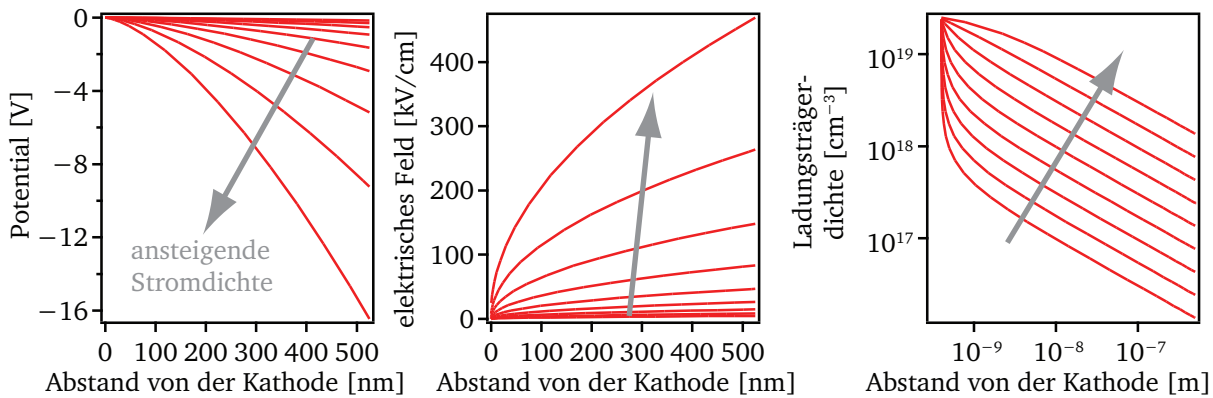


Abbildung 8.6: Verlauf von Potential $\varphi(x)$, elektrischem Feld $E(x)$ und Ladungsträgerdichte $n(x)$ bei $\varphi_B = 0,10$ eV. Die Simulationen wurden für Werte der Stromdichte von $j = 1 \cdot 10^{-4}$ A/cm² bis $j = 1$ A/cm² durchgeführt. Die Stromdichte steigt in Pfeilrichtung an und weist die in Abbildung 8.8 gezeigte logarithmische Schrittweite auf.

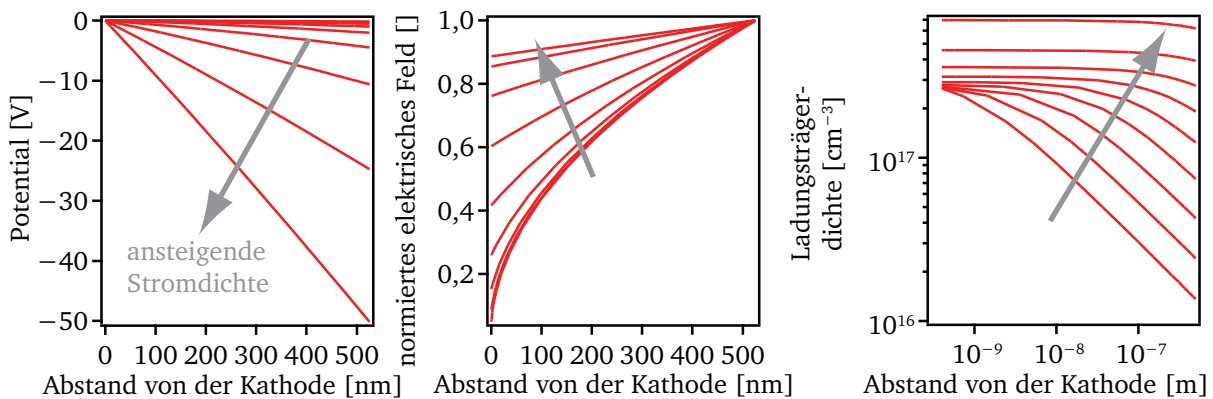


Abbildung 8.7: Verlauf von Potential $\varphi(x)$, elektrischem Feld $E(x)$ und Ladungsträgerdichte $n(x)$ bei $\varphi_B = 0,15$ eV. Die Simulationen wurden für Werte der Stromdichte von $j = 1 \cdot 10^{-4}$ A/cm² bis $j = 1$ A/cm² durchgeführt. Die Stromdichte steigt in Pfeilrichtung an und weist die in Abbildung 8.8 gezeigte logarithmische Schrittweite auf. Das elektrische Feld ist auf $E(x = d)$ normiert, um den Übergang eines nichtlinearen Verlaufs bei geringen Stromdichten zu einem linearen Verlauf bei hohen Stromdichten hervorzuheben.

in Abbildung 8.7 für $\varphi_B = 0,15$ eV dargestellt. Die für die Simulationen genutzten Stromdichten liegen im Bereich von $j = 1 \cdot 10^{-4}$ A/cm² bis $j = 1$ A/cm², wobei die für eine jeweilige Simulation vorgegebene Stromdichte in Pfeilrichtung ansteigt. Als weitere Simulationsparameter wurden eine Beweglichkeit der Elektronen von $\mu_e = 1 \cdot 10^{-5}$ cm²/Vs und eine relative Permittivität von $\epsilon_r = 540$ herangezogen. Intrinsische Ladungsträger sowie Fallenzustände wurden vernachlässigt. Als Referenzmessung für die simulierten jU-Kennlinien, die in Abbildung 8.8 dargestellt sind, wird wiederum das Pt/BST_{HI}/ITO-System mit einer BST-Schichtdicke von 525 nm ausgewählt.

Neben der Berücksichtigung der Elektronenbarriere wurde für diese Simulationen eine weitere Modifikation durchgeführt. Um die Berechnung der Ladungsträgerdichte unphysikalisch nah an der injizierenden Elektrode (siehe Abbildung 8.4) zu vermeiden, wurde bei diesen Simulationen der erste Simulationsschritt auf der Ortsskala bei $x_{\text{Start}} = 4 \cdot 10^{-10}$ m angesetzt. Dies entspricht etwa der Größe einer BST-Elementarzelle, da die Gitterkonstante von Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃ 0,3965 nm (ICDD pdf file 00-034-0411) beträgt. Die Verschiebung des Startwerts auf der x -Achse hat keine Auswirkung

gen auf das Ergebnis der Simulationen, wie an einem Vergleich der jU-Kennlinien in Abbildung 8.5 ($x_{\text{Start}} = 0$) und Abbildung 8.8 ($x_{\text{Start}} = 4 \cdot 10^{-10}$ m) erkennbar ist. Diese Vorgehensweise wird für die folgenden Simulationen beibehalten.

Zunächst sollen für eine Elektronenbarriere von $\varphi_B = 0,10$ eV die ortsabhängigen Verläufe des Potentials, des elektrischen Feldes und der Ladungsträgerdichte betrachtet werden, die in Abbildung 8.6 dargestellt sind. Das Potential φ und das elektrische Feld E zeigen die anhand der analytischen Lösungen bekannten nichtlinearen Abhängigkeiten vom Ort. Das Feld bei $x = 0$ ist stets vernachlässigbar klein, sodass die Bedingungen für einen raumladungsbegrenzten Strom erfüllt sind. Die Ladungsträgerkonzentration am Kontakt liegt konstant bei $n = 2,4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, entsprechend einer Barriere von $\varphi_B = 0,10$ eV bei einer effektiven Masse der Elektronen von $m_e^* = 2,3 \cdot m_0$. Mit ansteigender Stromdichte wird deutlich, dass die Ladungsträgerdichte im Bereich der Kathode nicht mehr so stark mit dem Ort abfällt, wie es für geringe Werte der Stromdichte zu beobachten ist. Hier wird die Limitierung der Ladungsträgerdichte durch den BST/ITO-Kontakt deutlich. Für $\varphi_B = 0,10$ eV ist dieser limitierende Effekt jedoch klein, da die berechnete jU-Kennlinie und der resultierende Verlauf von m_U sowohl mit demjenigen für $\varphi_B = 0,00$ eV als auch mit demjenigen für $E(x = 0) = 1 \cdot 10^{-7} \text{ V/cm}$ (siehe Abbildung 8.5) übereinstimmt. Somit ist es unerheblich, wie viele Ladungsträger über den injizierenden Kontakt angeboten werden, solange ihre Anzahl genügt, um bei $x = 0$ ein ausreichend geringes elektrisches Feld verglichen zu demjenigen am Ort $x = d$ zu erhalten.

Die Erhöhung der Elektronenbarriere von $\varphi_B = 0,10$ eV auf $\varphi_B = 0,15$ eV hat einen gravierenden Einfluss auf den Verlauf von $\varphi(x)$, $E(x)$ und $n(x)$, wie in Abbildung 8.7 erkennbar ist. Mit zunehmender Stromdichte verändert sich der für raumladungsbegrenzte Ströme bekannte nichtlineare Potential- und Feldverlauf zu einer linearen Abhängigkeit vom Ort. Um dies zu verdeutlichen, ist das elektrische Feld auf $E(x = d)$ normiert aufgetragen. Hierbei kann der beschriebene Übergang eindeutig nachvollzogen werden. Die Ursache für diese Beobachtung liegt darin begründet, dass mit steigender Stromdichte an der Kathode nicht mehr ausreichend Ladungsträger zur Verfügung stehen und das elektrische Feld dementsprechend ansteigen muss, um die geforderte Stromdichte zu erreichen. Für die jU-Kennlinie, die in Abbildung 8.8 dargestellt ist, bedeutet dies, dass bei einer bestimmten Stromdichte, bei der die Injektion von Ladungsträgern nicht mehr ausreichend gegeben ist, eine viel höhere Spannung zum Erreichen der vorgegebenen Stromdichte erforderlich ist. Als Resultat sinkt der Exponent der Spannung m_U mit steigender Spannung auf Werte unterhalb von 2 ab. Der zu hohen Spannungen beobachtete Anstieg von m_U ist dem Einsetzen des Schottky-Effekts zuzuschreiben, wodurch die Barriere am Kontakt gesenkt und somit dort die Ladungsträgerdichte erhöht wird. Dieser Anstieg von n am Kontakt bei ausreichend hoher Stromdichte kann in Abbildung 8.7 rechts erkannt werden.

Die numerischen Simulationen von jU-Kennlinien mit einer Variation der Elektronenbarriere φ_B am injizierenden BST/ITO-Kontakt haben somit gezeigt, dass die Höhe der Barriere unerheblich ist, solange ausreichend Ladungsträger am Kontakt zu Verfügung gestellt werden. Diese Aussage wird auch von Rose in [195] getroffen. Für $\varphi_B = 0,00$ eV und $\varphi_B = 0,10$ eV steht eine ausreichende Ladungsträgerdichte zur Verfügung, was anhand von Abbildung 8.8 und einem spannungsunabhängigen Wert für m_U von 2 deutlich wurde. Erst eine Barriere von $\varphi_B > 0,10$ eV reduziert die

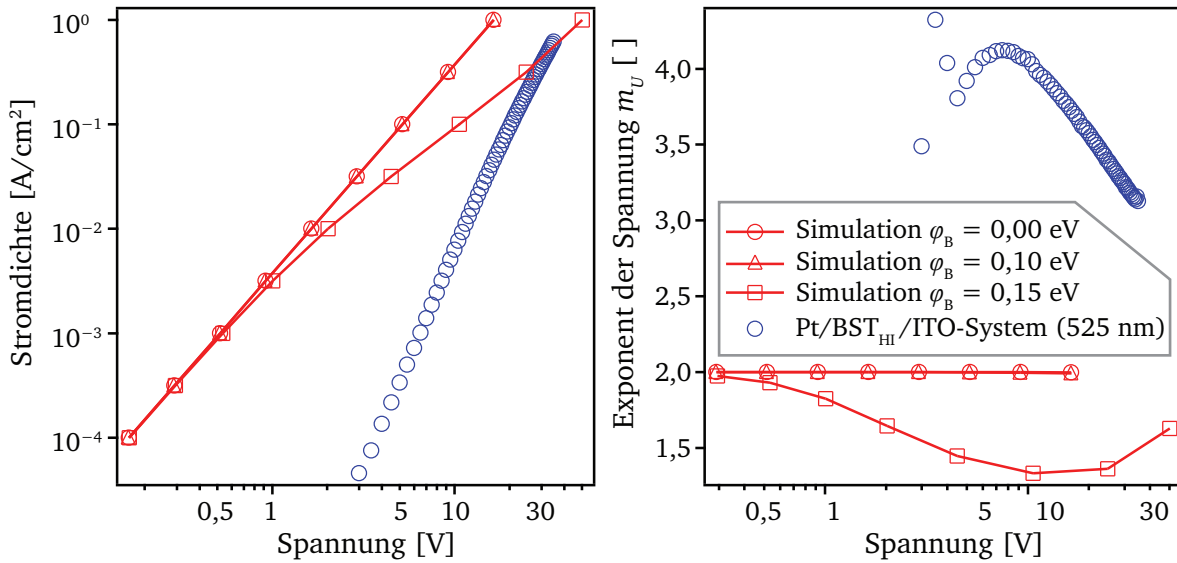


Abbildung 8.8: Auftragung der simulierten jU-Kennlinien für $\varphi_B = 0,00$ eV, $\varphi_B = 0,10$ eV und $\varphi_B = 0,15$ eV sowie einer gemessenen jU-Kennlinie eines Pt/BST_{HI}/ITO-Systems mit einer BST-Schichtdicke von 525 nm. Die Simulationsparameter betragen hierbei $\mu = 1 \cdot 10^{-4}$ cm²/Vs, $\epsilon_r = 400$, $n_{\text{trap}} = 0$ cm⁻³ und $n_{\text{int,free}} = 0$ cm⁻³. Jeder Punkt der simulierten jU-Kennlinie entspricht einem der in Abbildung 8.6 und 8.7 gezeigten Verläufe von $\varphi(x)$, $E(x)$ und $n(x)$.

Ladungsträgerdichte am injizierenden Kontakt so weit, dass ein rein raumladungsbegrenzter Strom nicht mehr zu beobachten ist, was mit $\varphi_B = 0,15$ eV gezeigt wurde. Aus Abbildung 8.7 geht hervor, dass nicht nur der Verlauf von $\varphi(x)$, $E(x)$ und $n(x)$ im Bereich nahe der Kathode ($x \approx 0$) entscheidend ist, sondern auch der Bereich nahe der Anode ($x \approx d$) zu beachten ist. Letzteres wird im Laufe der Diskussion über die Einflüsse auf den Exponenten der Spannung m_U noch eine wichtige Rolle spielen.

Im Vergleich zur Referenzmessung eines Pt/BST_{HI}/ITO-Systems sind die simulierten jU-Kennlinien nicht zufriedenstellend und weisen zu geringe Werte für m_U auf, die in keinem Fall größer als 2 sind. Dies liegt vor allem an der Vernachlässigung weiterer Einflussgrößen auf m_U , die im Folgenden vorgestellt werden sollen. Die Simulationen zeigen, dass die Barriere am Kontakt ein Grund für den mit ansteigender Spannung fallenden Exponenten der Spannung m_U sein kann. Es ist somit nicht ausgeschlossen, dass ein BST/ITO-Kontakt mit steigender Stromdichte limitierend wirken kann. Jedoch sollte dann nach dem Absinken von m_U dieser aufgrund des Schottky-Effekts, wie am Beispiel von $\varphi_B = 0,15$ eV beobachtet, wieder ansteigen. Dieser Verlauf wird jedoch für die gemessenen jU-Kennlinien in keinem Fall erhalten. Somit ist der Einfluss der Elektronenbarriere als gering einzustufen. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass durch eine Variation von φ_B keine Werte von m_U im Bereich von 4 erreicht werden können.

8.2.3 Das Quasi-Ferminiveau der Elektronen in einer BST-Dünnschicht

Über das Fermi-Dirac-Integral (Gleichung 2-44) lässt sich nicht nur die Ladungsträgerdichte berechnen, sondern im Umkehrschluss kann bei bekannter Ladungsträgerdichte die Position des Fermiveaus E_F relativ zum Leitungsbandminimum E_{LB} bestimmt werden. Da die Ladungsträgerdichte im

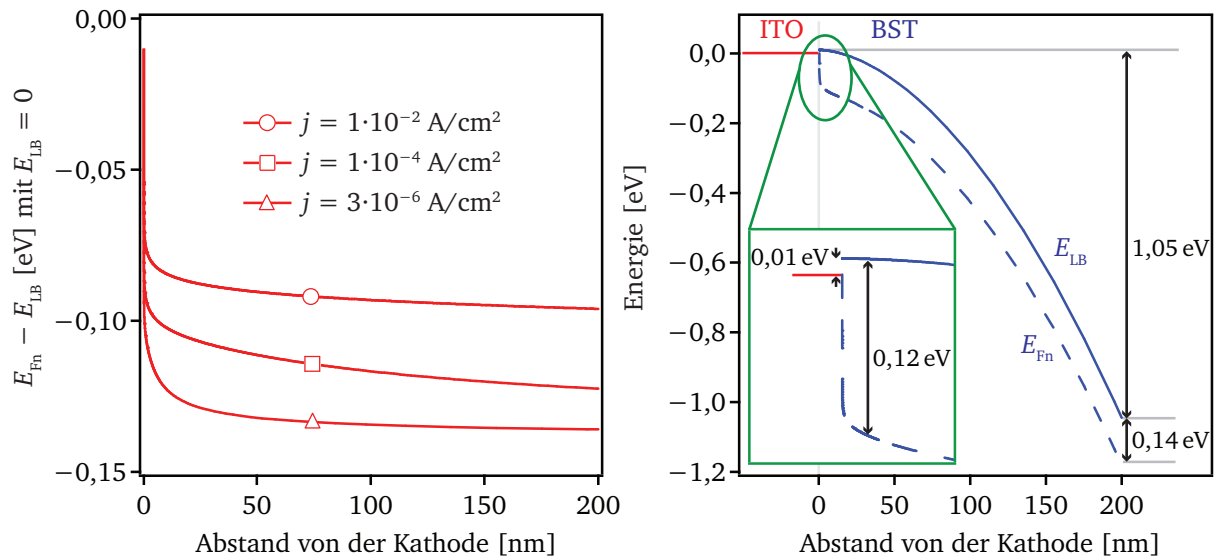


Abbildung 8.9: Die Simulationsparameter entsprechen denen des Pt/BST_{HI}/ITO-Systems mit einer BST-Schichtdicke von 200 nm (siehe Tabelle 8.3). Links: Verlauf des Abstands von Quasi-Ferminiveau E_{Fn} zu Leitungsbandminimum E_{LB} in Abhängigkeit vom Abstand zur Kathode. Hier bildet das Leitungsbandminimum mit $E_{LB} = 0$ eV den Bezugspunkt. An der Kathode wird $E_{Fn} - E_{LB}$ durch die Randbedingung $\varphi_B = 0,01$ eV definiert. Mit ansteigender Stromdichte nimmt der Abstand zwischen Quasi-Ferminiveau und Leitungsbandminimum an der Anode ab, da die Anzahl injizierter Ladungsträger innerhalb der BST-Dünnschicht zunimmt. Rechts: Verlauf von Quasi-Ferminiveau E_{Fn} und Leitungsbandminimum E_{LB} für die Simulationen mit $j = 3 \cdot 10^{-6}$ A/cm². Als Bezugspunkt der Energieachse gilt bei $x = 0$ das Fermi-niveau der ITO-Schicht. Der Verlauf des Leitungsbandminimums E_{LB} entspricht dem berechneten Potentialverlauf $\varphi(x)$. Der Verlauf des Quasi-Ferminiveaus E_{Fn} ist hierzu über den berechneten Abstand $E_{Fn} - E_{LB}$ in Relation gesetzt. An der Anodenseite ergibt sich eine Spannung von 1,05 eV, die zum Erreichen von $j = 3 \cdot 10^{-6}$ A/cm² notwendig ist, und ein Abstand von E_{Fn} zu E_{LB} von 0,14 eV.

Fall raumladungsbegrenzter Ströme überwiegend durch Überschussladungsträger zustande kommt, ist die berechnete Energie als Quasi-Ferminiveau E_{Fn} anzusehen. Der Index „n“ steht hierbei für das Quasi-Ferminiveau der Elektronen.

In Abbildung 8.9 links ist der Verlauf von E_{Fn} relativ zum Leitungsbandminimum E_{LB} dargestellt. Als Bezugspunkt ist $E_{LB} = 0$ eV gewählt. Simuliert wird ein System mit einer Elektronenbarriere von $\varphi_B = 0,01$ eV, was dem Wert entspricht, der am Ende dieses Kapitels als am zutreffendsten angesehen wird (siehe Tabelle 8.3). Mit den später folgenden Simulationen wird gezeigt werden, dass $\varphi_B = 0,1$ eV nicht ausreichend Ladungsträger am Kontakt bereitstellt. Die jeweiligen Stromdichten sind in der Abbildung angegeben. Zunächst wird deutlich, dass die im vorigen Kapitel eingeführte konstante Barriere für diese Simulationen eingehalten wird. Weiterhin wird anhand dieser Auftragung ersichtlich, dass der Abstand von Quasi-Ferminiveau und Leitungsbandminimum mit steigendem Abstand zur Kathode ansteigt und dieser Anstieg mit ansteigender Stromdichte abgeschwächt wird. Dies ergibt sich als direkte Konsequenz aus dem Verlauf der Ladungsträgerdichte, der zum Beispiel in Abbildung 8.6 rechts dargestellt ist.

Die Kenntnis über den Abstand vom Quasi-Ferminiveau $E_{Fn}(x)$ zum Leitungsbandminimum E_{LB} in Abhängigkeit des Ortes lässt weiterhin in Kombination mit dem Potentialverlauf $\varphi(x)$ die Bestimmung des Bandverlaufs des Leitungsbandes zu. Dies ist in Abbildung 8.9 für eine Stromdichte von $j = 3 \cdot 10^{-6}$ A/cm² dargestellt. Als Bezugspunkt wird hier bei $x = 0$ das Fermi-niveau innerhalb der

ITO-Schicht gewählt, welches bei $x = 0$ in das Quasi-Ferminiveau innerhalb der BST-Dünnschicht übergeht. Der Bandverlauf des Leitungsbandes resultiert dann direkt aus dem berechneten Potentialverlauf $\varphi(x)$. Bei $x = 0$ liegt E_{LB} aufgrund der hier vorgegebenen Elektronenbarriere von 0,01 eV oberhalb von $E_{Fn}(x)$. Der Verlauf des Quasi-Ferminiveaus orientiert sich am Verlauf des Leitungsbandminimums und ergibt sich aus $E_{Fn}(x) - E_{LB}(x)$.

Der simulierte Verlauf von Leitungsbandminimum und Quasi-Ferminiveau bezieht sich auf das Resultat der Lösung eines Ausgangswertproblems. Somit wird der Bandverlauf an der Anodenseite ($x = d$) unabhängig von dem dort befindlichen Elektrodenmaterial ermittelt. Um auch diese Grenzfläche einzubeziehen, die im Fall dieser Arbeit immer aus einem BST/Pt-Kontakt bestand, müsste das Ausgangswertproblem in ein Randwertproblem umgewandelt werden, um Randbedingungen bei $x = d$ setzen zu können. Da hierzu auch die Einbindung der Ladungsträgerdiffusion notwendig wird, soll die mit der Aufstellung eines Randwertproblems verbundene Problematik in Verbindung mit einer Diskussion zur Ladungsträgerdiffusion geführt werden.

8.2.4 Diskurs zur Ladungsträgerdiffusion in BST-Dünnschichten

Die Ladungsträgerdiffusion lässt sich über Gleichung 8-4 in die Simulation von raumladungsbegrenzten Strömen einbinden. Weiterhin lässt sich diese Gleichung durch Umformung nach dem Gradienten der Ladungsträgerdichte $\partial n / \partial x$ in Form von Gleichung 8-7 als dritte Differentialgleichung mit der Poisson-Gleichung verknüpfen.

$$\frac{\partial n(x)}{\partial x} = \frac{j - qn(x)\mu_e E(x)}{qD_e} \quad (8-7)$$

Hierbei gibt D_e die Diffusionskonstante der Ladungsträger an, die über die Einstein-Relation (Gleichung 2-43) mit der Beweglichkeit der Ladungsträger verknüpft ist. Um die Pt/BST-Grenzfläche und somit die Anodenseite in die Simulationen einzufügen, muss das bisher genutzte Ausgangswertproblem mit den Ausgangswerten $\varphi(x = 0)$ und $E(x = 0)$ in ein Randwertproblem umgeformt werden. Hierfür kann der „solver“ bvp4c genutzt werden. Mit Gleichung 8-7 ist es dann möglich, die Ladungsträgerdichte an beiden Kontakten ($n(x = 0)$ und $n(x = d)$) vorzugeben.

Als Randwerte für das System mit drei Differentialgleichungen erster Ordnung können die Ladungsträgerdichten an der Kathode ($n \geq 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $\varphi_B \leq 0,1 \text{ eV}$) und an der Anode ($n \approx 10^4 \text{ cm}^{-3}$, $\varphi_B \approx 1,0 \text{ eV}$) (siehe Abbildung 8.10) sowie das Potential $\varphi(x = 0) = 0 \text{ V}$ gewählt werden. Letzteres dient als Referenzpunkt. Der komplette Feldverlauf ist nun unbestimmt und resultiert aus der Simulation – im Gegensatz zum Ausgangswertproblem, bei dem das elektrische Feld bei $x = 0$ als Randwert eingeht. Es soll vorweg genommen werden, dass die Lösung dieser Differentialgleichungen immer zu einer singulären Jacobi-Matrix führt, sobald sich die Ladungsträgerkonzentrationen an den Kontakten um einige Größenordnungen unterscheiden, sodass für die geforderten 15 Größenordnungen Unterschied in n keine Lösung gefunden werden kann. Es ist für das vorliegende System nicht möglich die Startwerte so zu setzen, dass der „solver“ bvp4c zu einer Lösung gelangt.

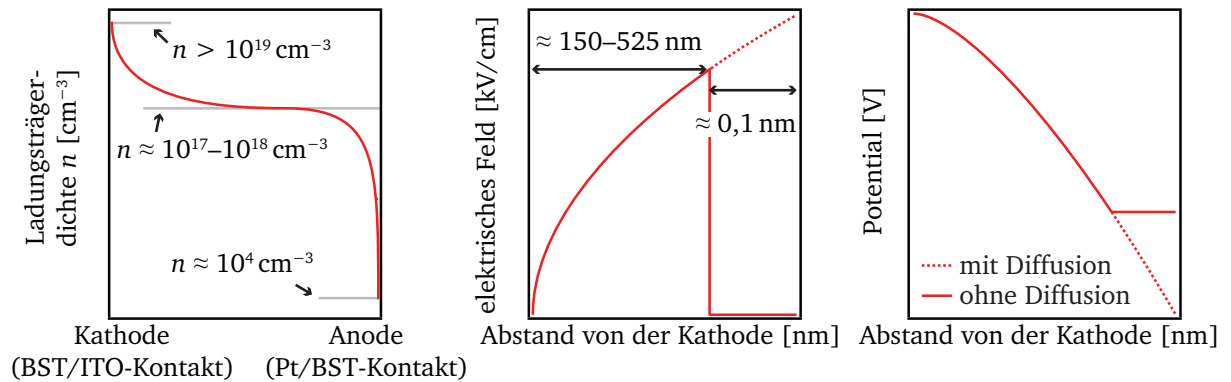


Abbildung 8.10: Links: Schematischer Verlauf der Ladungsträgerdichte eines Pt/BST_{HI}/ITO-Systems bei Ladungsträgerinjektion über den BST/ITO-Kontakt. Die x -Achse ist nicht maßstabsgerecht dargestellt. Die Ladungsträgerdichte am BST/ITO-Kontakt ist durch $\varphi_B \leq 0,1$ eV bestimmt. Innerhalb des Dielektrikums kann bei angelegter Spannung und raumladungsbegrenzten Strömen nach Abbildung 8.6 eine Ladungsträgerdichte von $n \approx 10^{17}-10^{18}$ cm⁻³ erwartet werden. Im Bereich der Anode sollte n aufgrund von $\varphi_B = 1,0$ eV stark abnehmen und im Bereich von $n \approx 10^4$ cm⁻³ liegen. Die räumliche Abnahme der Ladungsträgerdichte beträgt nach einer Abschätzung (siehe Anhang C) weniger als 0,1 nm. Der Stromfluss sollte in diesem Bereich ausschließlich über den Diffusionsanteil getragen werden. Mitte: Verlauf des elektrischen Feldes $E(x)$. Im Bereich raumladungsbegrenzter Ströme gilt $E \propto x^{1/2}$. Im Diffusionsbereich fällt kein elektrisches Feld ab. Rechts: Verlauf des Potentials $\varphi(x)$.

Es stellt sich nun die Frage, weshalb keine Lösung gefunden werden kann. Ein möglicher Grund könnte sein, dass es bei diesen Vorgaben keine exakte Lösung für den Feldverlauf gibt. Dies ließ sich schon bei den Simulationen mit $\varphi_B = 0,00$ eV und $\varphi_B = 0,10$ eV erkennen, die beide als Resultat die gleiche jU -Kennlinie aufwiesen, obwohl $E(x = 0)$ variiert. Um $E(x = 0)$ als Randbedingung berücksichtigen zu können, müsste jedoch die Ladungsträgerdichte an einem der Kontakte variabel belassen werden, welches nicht zielführend ist, da dies einem Ausgangswertproblem entspricht.

Als weitere Ursache für das Scheitern des „solvers“ `bvp4c` wird die starke Änderung der Ladungsträgerdichte von 15 Größenordnungen innerhalb der BST-Dünnschicht gesehen. Da aus den Lösungen eines Randwertproblems hervorgeht, dass die Ladungsträgerdichte innerhalb der BST-Dünnschicht nur um maximal 3 Größenordnungen sinkt (siehe Abbildung 8.6) wird der Großteil des Gradienten der Ladungsträgerdichte im Bereich der Anode erwartet. Hierzu wird ein Gedankenexperiment genutzt, dessen Rechnungen im Anhang C angefügt sind. Dieses macht deutlich, dass die Diffusion nur in einem sehr kleinen Bereich der Anode von 0,1 nm in Verbindung mit einer sprunghaften Änderung der Ladungsträgerdichte dominieren müsste. Somit sollte sich die Ladungsträgerdichte um etwa 12 Größenordnungen bei einem gegebenen relativen Fehler von 10^{-6} verändern. Weiterhin nutzt MATLAB „nur“ 16 Nachkommastellen, sodass dies auch zu Problemen führen kann. All dies lässt darauf schließen, dass der Bereich nahe der Anode für den „solver“ `bvp4c` nicht mit ausreichender Genauigkeit lösbar ist und somit die Jacobi-Matrix singulär wird. In Abbildung 8.10 ist der hier diskutierte Verlauf der Ladungsträgerdichte schematisch dargestellt. Die Auftragung ist nicht maßstabsgerecht, um den durch Diffusion bestimmten Bereich hervorzuheben. In dieser Darstellung sind auch die Auswirkungen der Diffusion auf das elektrische Feld E und das Potential φ verdeutlicht. Es kann in beiden Fällen eine Absenkung der Werte erwartet werden, da im Diffusionsbereich kein Feld abfällt. Jedoch kann der resultierende Fehler als gering angenommen werden, da die Diffusion nur

in einem sehr kleinen Bereich nahe der Anode dominiert. Daher wird es im Rahmen dieser Arbeit als ausreichend genau erachtet, die Lösung der Differentialgleichungen über ein Ausgangswertproblem mit Hilfe des „solvers“ ode45 durchzuführen.

Nachdem die Ladungsträgerdiffusion, bedingt durch den Gradienten der Ladungsträgerdichte an der Anodenseite, betrachtet wurde, soll im Folgenden die Ladungsträgerdiffusion im vollständigen Dielektrikum diskutiert werden. Es ist häufig verbreitet, die Diffusion zu vernachlässigen, um den Rechenaufwand und die Komplexität des betrachteten Systems gering zu halten. Jedoch sollten trotzdem die möglichen Einflüsse dieser Vernachlässigung auf die jU-Charakteristik behandelt werden. Die Ladungsträgerdichte ist am injizierenden Kontakt am höchsten und sinkt dann in Richtung Anode ab. Folglich fließt der Diffusionsstrom in Richtung Anode und in die gleiche Richtung wie der Driftstrom, sodass die Diffusion die zum Erreichen einer definierten Stromdichte benötigte Spannung reduziert. Daraus kann gefolgert werden, dass die bei der Simulation angepassten Parameter wie die Beweglichkeit der Ladungsträger μ_e tendenziell überschätzt werden.

Weiterhin ist die Betrachtung der Diffusion erst sinnvoll, nachdem die Simulationen für ein betrachtetes System optimiert sind, da der Diffusionsstrom nach der Einstein-Gleichung 2-43 von der Ladungsträgerbeweglichkeit μ_e und nach Gleichung 8-4 von dem Gradienten der Ladungsträgerdichte $\partial n/\partial x$ abhängt. Die Ladungsträgerbeweglichkeit in BST-Dünnschichten kann als sehr gering ($\mu_e \approx 10^{-6}-10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) angenommen werden. Folglich ist kein allzu großer Diffusionsstrom zu erwarten. Wie hier ausgeführt, ist die Vernachlässigung der Diffusion dennoch ein nicht zu unterschätzender Fehler, der für die in dieser Arbeit betrachteten numerischen Simulationen jedoch in Kauf genommen werden muss, da der theoretischen Betrachtung des Ladungstransports zur Anpassung der Simulation an gemessene jU-Kennlinien ein höherer Stellenwert eingeräumt wird.

8.2.5 Die Einbindung der feldabhängigen Permittivität

Die bisherigen Simulationen waren auf die Ortsabhängigkeit von φ , E und ρ beschränkt. BST zeichnet sich jedoch durch eine feldabhängige Permittivität $\epsilon_r(E)$ aus, was im Folgenden in die Simulationen eingebunden werden soll. Hierfür ist es notwendig, Gleichung 8-3 in Gleichung 8-3b umzuwandeln.

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = -\frac{dE(x)}{dx} = -\frac{\rho_{sc}(x)}{\epsilon_r(E(x)) \cdot \epsilon_0} \quad (8-3b)$$

Für $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ -Dünnschichten ist die Permittivität bei Abwesenheit eines äußeren Feldes maximal und fällt mit steigender Feldstärke E aufgrund des sogenannten „soft mode hardening“ stetig ab (siehe Kapitel 2.3.3). Hieraus folgt die Steuerbarkeit von BST-Dünnschichtkondensatoren. Mit Gleichung 2-72 wurde von Shin [210, 211, 282] eine empirische Abhängigkeit der Permittivität

vom elektrischen Feld in BST- und PZT-Dünnschichten vorgeschlagen, welche auch von Li [209] aufgegriffen wurde.

$$\epsilon_r(E) = \frac{b}{\sqrt{a^2 + E^2}} \quad (2-72)$$

Hierbei stellen a und b geeignete feldunabhängige Konstanten dar, die auf empirischen Werten beruhen. In Kapitel 7.3 wurden diese Parameter a und b für die in dieser Arbeit betrachteten BST-Dünnschichten bestimmt, sodass Gleichung 2-72 in die Simulationen eingebunden werden kann. Die Parameter sind in Tabelle 7.1 und in der Übersicht der endgültigen Simulationsparameter (Tabelle 8.3) angegeben. Es gilt zu beachten, dass die gemessene Permittivität und Steuerbarkeit eines Kontaktpunktes einer Probe im Vergleich zu anderen Kontaktpunkten auf derselben Probe derart schwanken kann, dass für die Simulationen von jU-Kennlinien, bei denen Strom-/Spannungs- und Impedanzmessungen vereint werden, derselbe Kontaktpunkt betrachtet werden muss. Diese Bedingung wurde für die weiteren Simulationen eingehalten.

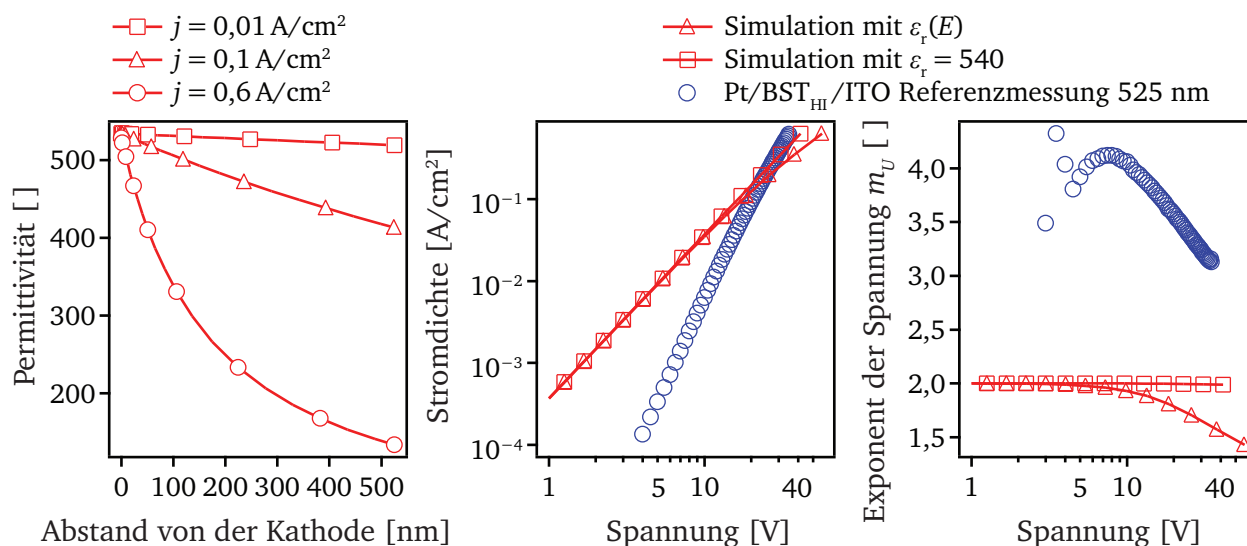


Abbildung 8.11: Links: Verlauf der Permittivität $\epsilon_r(E)$ in Abhängigkeit des Ortes bei den angegebenen Werten der Stromdichte. Mitte: Resultierende jU-Kennlinie mit und ohne Feldabhängigkeit der Permittivität im Vergleich zur Referenzmessung. Rechts: Einfluss der feldabhängigen Permittivität auf den Exponenten der Spannung m_U . Die Beweglichkeit wird konstant bei $\mu_e = 1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gehalten. Für die feldabhängige Permittivität wurden $a = 4,839 \cdot 10^7 \text{ V/m}$ und $b = 2,584 \cdot 10^{10} \text{ V/m}$ eingesetzt. Intrinsische Ladungsträger und Fallenzustände wurden vernachlässigt.

In Abbildung 8.11 sind die Simulationen von jU-Kennlinien mit und ohne Einfluss einer feldabhängigen Permittivität gezeigt. Die Beweglichkeit wird konstant bei $\mu_e = 1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gehalten und wurde in einer Größenordnung gewählt, sodass die simulierte Spannung bei einer Stromdichte von $j = 1 \text{ A/cm}^2$ vergleichbare Werte zum gemessenen Pt/BST_{HI}/ITO-Referenzsystem erreicht. Somit kann gewährleistet werden, dass die Feldstärke innerhalb der BST-Dünnschicht ausreichend hoch ist, um die Permittivität signifikant zu senken. Der Einfluss der feldabhängigen Permittivität ist bei der doppellogarithmischen Auftragung der Stromdichte über der Spannung (Abbildung 8.11 Mitte) nur geringfügig erkennbar.

Jedoch wird der Verlauf von m_U (Abbildung 8.11 rechts) entscheidend beeinflusst. Die Berücksichtigung der Feldabhängigkeit der Permittivität führt zu einer klaren Absenkung von m_U mit ansteigender Spannung. Die geringere Steigung ist mit Hilfe des Child'schen Gesetzes (Gleichung 2-65) anhand der Proportionalität von Stromdichte und Permittivität zu erklären. Bei Absinken der Permittivität sinkt folglich die Stromdichte, was in einer Abnahme von m_U mit steigender Stromdichte (und damit steigender Spannung) resultiert. Folglich wird bei der Betrachtung des Einflusses von $\epsilon_r(E)$ die Bedeutung der Einführung von m_U deutlich erkennbar. Nur über die Betrachtung von m_U ist ein Verständnis der Prozesse, die die jU-Kennlinie beeinflussen, möglich.

Zusätzlich ist in Abbildung 8.11 links der aus der Simulation resultierende Verlauf der Permittivität innerhalb der BST-Dünnschicht für verschiedene Werte der Stromdichte abgebildet. Es ist erkennbar, dass die Permittivität nur bei hohen Stromdichten und daraus folgenden hohen Feldstärken merklich gesenkt wird, was auch an der jU-Kennlinie sichtbar ist. An der Kathode ist die Permittivität maximal, da das Feld hier vernachlässigbar klein ist. Bei dieser Betrachtung wird einer der bedeutenden Vorteile der numerischen Simulationen gegenüber empirischen Gleichungen deutlich, da nur bei numerischen Simulationen eine Variation der Permittivität innerhalb der BST-Dünnschicht bei definierter Stromdichte miteinbezogen werden kann. Bei empirischen Gleichungen (wie Gleichung 2-69) müsste hingegen mit einem Mittelwert gerechnet werden, der in keinem Bezug zu dem realen System steht, da hier $\epsilon_r(E(x))$ nicht implementierbar ist.

Abschließend lässt sich feststellen, dass durch eine feldabhängige Permittivität der Wert von m_U mit steigender Spannung nur gesenkt, aber nicht erhöht werden kann. Es wird als wahrscheinlich angesehen, dass $\epsilon_r(E)$ für den Verlauf von m_U bei Spannungen oberhalb des Maximums von m_U verantwortlich ist.

8.3 Diskussion einer nicht konstanten Beweglichkeit von Elektronen in BST

Die Simulationen wurden bisher schrittweise auf die spezifischen Eigenschaften von Pt/BST_{HI}/ITO-Systemen angepasst und optimiert. Durch die Einführung von φ_B wurde die Elektronenbarriere am BST/ITO-Kontakt und von $\epsilon_r(E)$ die Feldabhängigkeit der Permittivität berücksichtigt. Einzig der Anstieg von m_U mit steigender Spannung konnte in keinem Schritt beobachtet werden. Um dies zu erreichen, verbleibt in Anbetracht der zur Simulation beitragenden Parameter (siehe Gleichung 8-3b und 8-5c) lediglich eine Variation der Beweglichkeit der Ladungsträger. Hierzu gibt es in der Literatur einige Ansätze, die im Folgenden vorgestellt werden sollen. Die Diskussion beruht hierbei stets auf einem Vergleich des Verlaufs von m_U von Messung und Simulation.

In dieser Arbeit wurden mehrere Hundert verschiedene Simulationen von jU-Kennlinien durchgeführt, um ein Gespür für den jeweiligen Einfluss eines Simulationsparameters auf die jU-Kennlinie zu entwickeln. Da diese Masse an Daten jedoch den Rahmen dieser Arbeit bei Weitem übersteigt, sollen im Folgenden nur die wesentlichen Charakteristika aufgezeigt werden, an denen sich feststellen lässt, ob die jeweilige Variation der Beweglichkeit der Ladungsträger auf das betrachtete Pt/BST_{HI}/ITO-System zutrifft.

Im Folgenden wird die konstante Angabe der Beweglichkeit einer abstrakten, variablen Beschreibung der Beweglichkeit über Gleichungen weichen. Hierbei ist es üblich, die Beweglichkeit μ_e als eine effektive Beweglichkeit μ_{eff} auszudrücken, um den Charakter einer tatsächlich bei bestimmten Bedingungen herrschenden Beweglichkeit auszudrücken. Als Theorien zur Berechnung der effektiven Beweglichkeit werden in dieser Arbeit Fallenzustände, eine feldabhängige Beweglichkeit und eine von der Ladungsträgerdichte abhängige Beweglichkeit vorgestellt.

8.3.1 Berücksichtigung von Fallenzuständen

Zunächst soll die Art und Weise vorgestellt werden, in der Fallenzustände die Beweglichkeit von Ladungsträgern beeinflussen können. Für diese Betrachtung ist es zweckmäßig, den Unterschied von gefangenen und frei beweglichen Ladungsträgern vorzustellen. Dies soll anhand der von Lampert und Mark [197] diskutierten Kategorien der Ladungsträgerspezies durchgeführt werden. Die vier möglichen Kategorien sind in Abbildung 8.12 visualisiert und danach sortiert, ob sie zur Raumladung ρ_{sc} oder zum Stromtransport n_{curr} beitragen. Die unterschiedenen Merkmale sind extrinsisch („ext“) oder intrinsisch („int“) und frei beweglich („free“) oder gefangen („trap“).

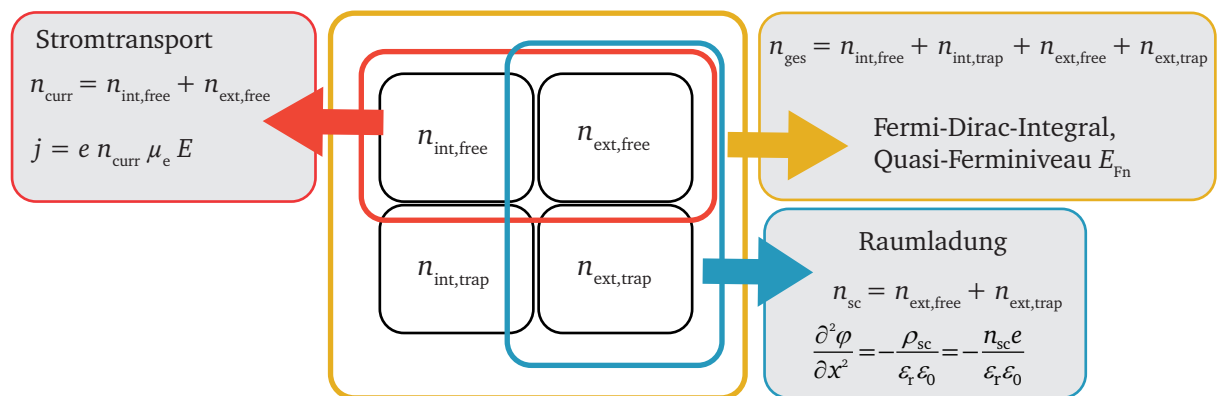


Abbildung 8.12: Übersicht der verschiedenen Ladungsträgerkategorien und deren Beitrag zum Stromtransport, der Raumladung und der Lage des Quasi-Ferminiveaus E_{Fn} . Die Ladungsträgerdichten besitzen die Eigenschaften intrinsisch und frei beweglich ($n_{\text{int,free}}$), intrinsisch und gefangen ($n_{\text{int,trap}}$), extrinsisch und frei beweglich ($n_{\text{ext,free}}$) bzw. extrinsisch und gefangen ($n_{\text{ext,trap}}$).

Auf die intrinsischen Ladungsträgerdichten soll nicht weiter eingegangen werden, da deren Höhe im Vergleich zu den injizierten, extrinsischen Ladungsträgerdichten aufgrund des großen Abstands von Fermi-niveau zu Leitungsband in BST-Dünnschichten von 0,6–1,1 eV sehr gering ist (siehe Kapitel 5.1).

Somit sollen lediglich die bereits zuvor betrachtete frei bewegliche, extrinsische Ladungsträgerdichte $n_{\text{ext,free}}$ und die nun hinzugefügte gefangene, extrinsische Ladungsträgerdichte $n_{\text{ext,trap}}$ berücksichtigt werden. Für $n_{\text{ext,trap}}$ gilt hierbei, dass diese Ladungsträger eine Beweglichkeit von $\mu_e = 0$ aufweisen, da diese in Fallenzuständen gefangen sind. Somit tragen diese Ladungsträger nicht zum Stromtransport bei. Es hat sich als günstig erwiesen, den Einfluss von gefangenen Ladungsträgern auf die jU-Charakteristik über das Verhältnis der frei beweglichen Ladungsträgerdichte zur

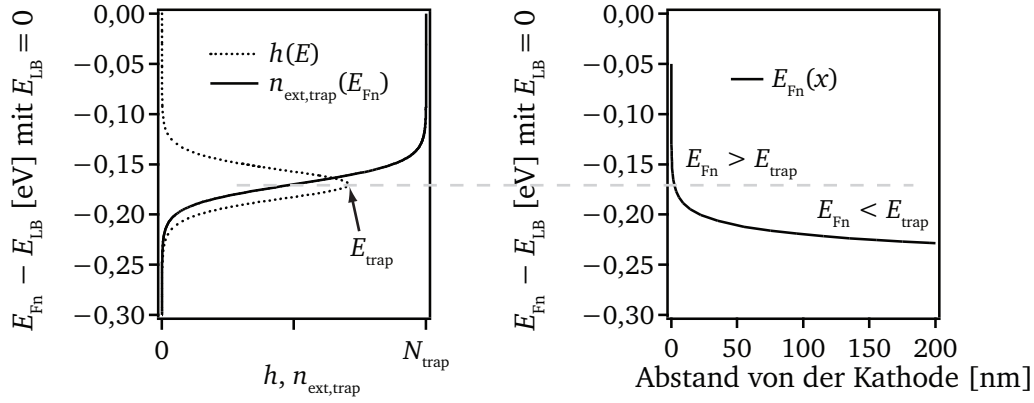


Abbildung 8.13: Links: Glockenförmige Zustandsdichte $h(E)$, die über eine doppelt-exponentielle Funktion ausgedrückt wird. Das Maximum liegt 0,17 eV unterhalb des Leitungsbandminimums mit $E_{LB} = 0$. Weiterhin ist $n_{ext,trap}$ in Abhängigkeit der oberen Integrationsgrenze E_{Fn} gezeigt. Rechts: Exemplarischer Verlauf des Fermienergieaus $E_{Fn}(x)$ für eine 200 nm dicke BST-Schicht. Das Fermienergieaus kann entweder oberhalb oder unterhalb von E_{trap} liegen.

Gesamtladungsträgerdichte zu betrachten [197]. Dieses Verhältnis wird als θ_n bezeichnet und ist in Gleichung 8-8 angegeben.

$$\theta_n = \frac{n_{ext,free}}{n_{ges}} = \frac{n_{ext,free}}{n_{ext,free} + n_{ext,trap}} \quad (8-8)$$

Für die Bestimmung von $n_{ext,trap}$ eignet sich die Annahme einer oder mehrerer doppelt-exponentieller Zustandsdichten in Form einer Glocke [283, 284]. Diese doppelt-exponentielle Zustandsdichte $h(E)$ kann über Gleichung 8-9 ausgedrückt werden.

$$h(E) = \frac{N_{trap}}{k_B T_{trap}} \frac{\exp\left[\frac{E - E_{trap}}{k_B T_{trap}}\right]}{\left(1 + \exp\left[\frac{E - E_{trap}}{k_B T_{trap}}\right]\right)^2} \quad (8-9)$$

Hierbei beschreibt N_{trap} die Gesamtzahl der Fallenzustände, E_{trap} die energetische Position relativ zum Leitungsbandminimum, an der sich das Maximum der Zustandsdichte befindet, und T_{trap} die Fallentemperatur, die die Aufweitung der Zustandsdichte bestimmt.

Mittels Integration von $h(E)$ über alle Energien unterhalb der Fermienergie kann dann die Ladungsträgerdichte der gefangenen Ladungen $n_{ext,trap}$ ermittelt werden, was in Abbildung 8.13 dargestellt ist. Hierbei wird weiterhin angenommen, dass alle Fallenzustände, die sich unterhalb des Fermienergieaus $E_{Fn}(x)$ befinden, besetzt und alle Zustände oberhalb von $E_{Fn}(x)$ unbesetzt sind.

$$n_{ext,trap}(x) = \int_0^{E_{Fn}(x)} h(E) dE \quad (8-10)$$

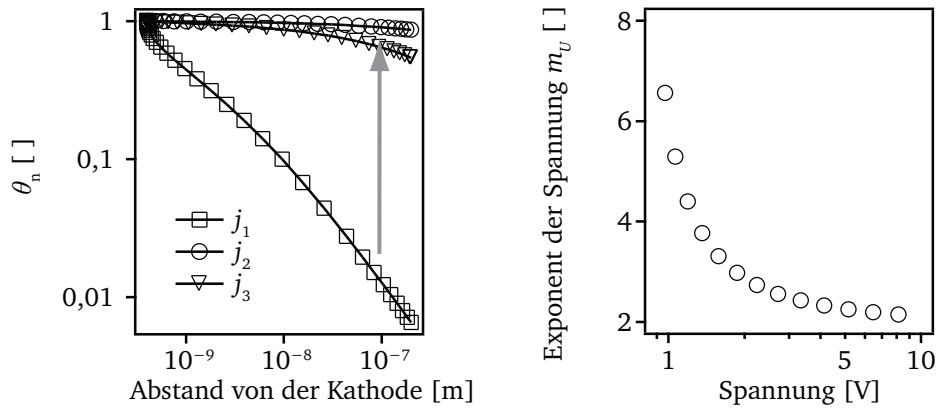


Abbildung 8.14: Annahme einer Fallenverteilung mit $E_{\text{Fn}} > E_{\text{trap}}$. Links: Verlauf von θ_n in Abhängigkeit des Abstands von der Kathode für $j_1 = 3 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, $j_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ und $j_3 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$. Die Pfeilrichtung soll die Entwicklung von θ_n mit ansteigender Stromdichte verdeutlichen. Rechts: Verlauf von m_U in Abhängigkeit der Spannung. Bei geringen Spannungen beginnt m_U bei hohen Werten und nähert sich mit steigender Spannung dem für idealen raumladungsbegrenzten Strom zu erwartenden Wert von 2 an. Die Permittivität wurde als konstant angenommen.

Da $E_{\text{Fn}}(x)$ eine Funktion des Abstands von der Kathode ist, ist auch $n_{\text{ext,trap}}(x)$ abhängig vom Ort x . Dies ist in Abbildung 8.13 anhand einer Fallenverteilung mit $E_{\text{trap}} = 0,17 \text{ eV}$ unterhalb von E_{LB} und $T_{\text{trap}} = 70 \text{ K}$ sowie eines simulierten Verlaufs von $E_{\text{Fn}}(x)$ für eine 200 nm dicke BST-Schicht gezeigt. Hierbei wird deutlich, dass mit zunehmendem Abstand x das Quasi-Ferminiveau die Fallenzustandsdichte vollständig durchlaufen kann. Somit können bei den numerischen Simulationen unter Berücksichtigung von Fallenzuständen ortsabhängig zwei Szenarien auftreten. In einem Fall liegt das Ferminiveau oberhalb von E_{trap} , und in dem anderen Fall gilt $E_{\text{Fn}} < E_{\text{trap}}$.

Zunächst soll eine tiefe Falle betrachtet werden, sodass davon ausgegangen werden kann, dass $E_{\text{Fn}} > E_{\text{trap}}$ für alle x gilt. Daraus folgt dann auch, dass $n_{\text{ext,trap}} = N_{\text{trap}}$ gilt und unabhängig vom Ort x ist. Die exakte Position von E_{trap} ist dann nicht mehr relevant. In Abbildung 8.14 ist für diesen Fall der Verlauf von θ_n in Abhängigkeit von x und der Verlauf von m_U in Abhängigkeit der Spannung aufgetragen.

Der Verlauf von θ_n ist für Werte der Stromdichte von $j_1 = 3 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, $j_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ und $j_3 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ dargestellt. Es wird jeweils deutlich, dass θ_n mit x absinkt, da mit ansteigendem Abstand von der Kathode die Dichte der frei beweglichen, injizierten Ladungsträger $n_{\text{ext,free}}$ abnimmt, während $n_{\text{ext,trap}}$ konstant bleibt, da für alle x alle Fallenzustände gefüllt sind. Mit ansteigender Stromdichte wird dieser Effekt abgeschwächt, da bei einer höheren Stromdichte mehr Ladungsträger injiziert werden und somit der Anteil der gefangenen Ladungsträgerdichte an der gesamten Ladungsträgerdichte abnimmt.

Das Resultat einer festen Dichte von gefangenen Ladungsträgern auf den Exponenten der Spannung m_U wird in Abbildung 8.14 rechts deutlich. Mit steigender Spannung bzw. steigender Stromdichte sinkt m_U von 7 auf 2 ab. Somit wird für hohe Spannungen annähernd ein Wert von m_U für einen idealen raumladungsbegrenzten Strom erhalten. Dieses Verhalten kann in Verknüpfung mit θ_n verstanden werden, da hier deutlich wird, dass bei einer hohen Stromdichte $\theta_n \approx 1$ ($n_{\text{ext,free}} \gg n_{\text{ext,trap}}$) gilt und somit die Fallen keinen Einfluss mehr auf m_U bzw. die jU-Kennlinie

ausüben. Anhand dieser Betrachtung kann festgehalten werden, dass m_U für $E_{\text{Fn}} > E_{\text{trap}}$ nur im Bereich geringer Spannungen verändert wird und hierbei höhere Werte als 2 annimmt. Weiterhin wird deutlich, dass m_U bei geringen Spannungen umso größer ist, je kleiner θ_n im Bereich der Anode ist. Dies lässt sich nicht über einen erhöhten Einfluss der Anodenseite begründen, sondern darüber, dass in diesem Bereich Ladungsträger betrachtet werden, die die Informationen über die Auswirkungen der gesamten BST-Dünnschicht beinhalten. Auf die Bedeutung, die der Betrachtung von simulierten Parametern bei $x = d$ beigemessen werden muss, soll im weiteren Verlauf näher eingegangen werden.

In Abbildung 8.15 werden die Auswirkungen einer relativ nah am Leitungsbandminimum befindlichen und einer tief liegenden Fallenverteilung auf den Verlauf von $\theta_n(x)$ und m_U vorgestellt. Zusätzlich wurde der Verlauf von $\theta_n(x = d)$ in Abhängigkeit der Spannung aufgetragen, um die inverse Relation von $\theta_n(x = d)$ zu m_U und somit den Einfluss der Anodenseite auf die jU-Charakteristik klarer herauszustellen. Grundlegend für die Betrachtung von $E_{\text{Fn}} < E_{\text{trap}}$ ist nun, dass die Fermienergie in Abhängigkeit des Abstands von der Kathode diese Fallenverteilung durchlaufen kann, wie in Abbildung 8.13 dargestellt wurde. Die Simulationen wurden mit zwei Fallenverteilungen durchgeführt, die durch $N_{\text{trap},1} = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $E_{\text{trap},1} = 0,17 \text{ eV}$, $T_{\text{trap},1} = 70 \text{ K}$ und $N_{\text{trap},2} = 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $E_{\text{trap},2} = 0,65 \text{ eV}$, $T_{\text{trap},2} = 100 \text{ K}$ charakterisiert sind.

Für geringe Werte der Stromdichte (j_1) durchläuft $E_{\text{Fn}}(x)$ die Fallenverteilung 1 bei $E_{\text{trap},1} = 0,17 \text{ eV}$ relativ schnell von $E_{\text{Fn}} > E_{\text{trap}}$ zu $E_{\text{Fn}} < E_{\text{trap}}$. Dies wird in Abbildung 8.15 links daran ersichtlich, dass $\theta_n(x)$ schon bei etwa $x = 10^{-9} \text{ m}$ von 0,09 zurück auf ≈ 1 springt. Somit sind bei $x > 10^{-9} \text{ m}$ nur noch die Zustände der Fallenverteilung 2 gefüllt. Da $N_{\text{trap},2}$ jedoch viel kleiner als $N_{\text{trap},1}$ ist, hat diese kaum einen Einfluss. Bei der Simulation mit verschiedenen Parametersätzen hat sich gezeigt, dass im Fall einer Erhöhung von $N_{\text{trap},2}$ die jU-Charakteristik durch diese Fallenzustände dominiert wird und folglich eine zu Abbildung 8.14 vergleichbare jU-Charakteristik erhalten wird. Daher ist in diesem Fall $N_{\text{trap},2}$ relativ gering gewählt.

Mit steigender Stromdichte erfährt die Fallenverteilung 1 einen zunehmenden Einfluss auf $\theta_n(x)$, bis bei j_2 die Fallenverteilung nicht mehr vollständig von $E_{\text{Fn}}(x)$ durchlaufen wird, sodass der Sprung auf ≈ 1 ausbleibt. Steigt die Stromdichte nun weiter auf Werte von j_3 an, wird der Einfluss der Fallendichte wieder geringer. Dies entspricht den vorigen Beobachtungen aus Abbildung 8.14, da nun $E_{\text{Fn}} > E_{\text{trap}}$ für alle x gilt. Für diese Simulationen resultiert für m_U in Abhängigkeit der Spannung zunächst ein Minimum, welches von einem Maximum gefolgt wird.

Qualitativ entspricht somit der in Abbildung 8.15 gezeigte Verlauf von m_U dem in Kapitel 8.1 beschriebenen Verlauf von m_U eines Pt/BST_{HI}/ITO-Systems mit Minimum und Maximum. Allerdings resultiert aus dem Durchlaufen der Fallendichte um $E_{\text{trap},1} = 0,17 \text{ eV}$ offensichtlich eine Absenkung von m_U auf Werte kleiner 2. Dies wurde bei Messungen von Pt/BST_{HI}/ITO-Systemen in keinem Fall beobachtet, sodass Fallenzustände als alleinige Ursache für die gemessene jU-Charakteristik ausgeschlossen werden können.

Mit Hilfe der numerischen Simulationen von raumladungsbegrenzten Strömen, die von Fallenzuständen beeinflusst werden, konnte somit gezeigt werden, dass eine konstante Dichte gefangener Ladungsträger (entsprechend der Bedingung $E_{\text{Fn}} > E_{\text{trap}}$) zu einem Anstieg von m_U bei absin-

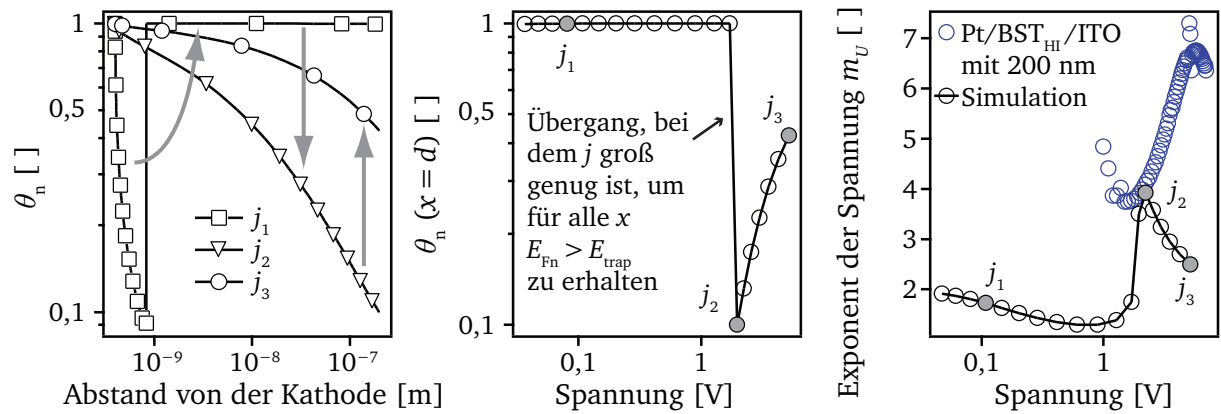


Abbildung 8.15: Annahme eines Verlaufs der Fermienergie, der die Fallenverteilung durchquert, so dass $E_{Fn} < E_{trap}$ gelten kann. Links: Verlauf von θ_n in Abhängigkeit des Abstands von der Kathode für $j_1 = 3 \cdot 10^{-6}$ A/cm², $j_2 = 2 \cdot 10^{-3}$ A/cm² und $j_3 = 4 \cdot 10^{-2}$ A/cm². Die Pfeile sollen die Entwicklung von θ_n mit ansteigender Stromdichte verdeutlichen. Mitte: Verlauf von $\theta_n(x = d)$ in Abhängigkeit der Spannung. Rechts: Entwicklung von m_U mit ansteigender Spannung, die in etwa eine Inversion von $\theta_n(x = d)$ in Abhängigkeit der Spannung darstellt. Folglich wird m_U durch die Entwicklung der effektiven Beweglichkeit der Ladungsträger an der Anode, ausgedrückt über $\theta_n(x = d)$, bestimmt.

kenden Spannungen führt. Dieser Verlauf lässt sich gut mit den gemessenen jU-Kennlinien von Pt/BST_{Hf}/ITO-Systemen im Bereich von Spannungen $U < 2$ V korrelieren (siehe Abbildung 8.3). Als Ursache kommen die in dieser Arbeit über temperaturabhängige Strom-/Spannungs- und Impedanzmessungen erhaltenen Defektzustände in Frage, die sich etwa 0,65–0,72 eV unterhalb des Leitungsbandminimums befinden (siehe Kapitel 6.4). Wie schon oben angeführt, ist es jedoch nicht möglich, mit den numerischen Simulationen die energetische Lage der Defektzustände zu verifizieren, da es für die simulierten jU-Kennlinien unerheblich ist, wo ein Defektzustand energetisch liegt, solange er sich unabhängig vom Ort immer unterhalb des Quasi-Ferminiveaus befindet. Mit der Berücksichtigung einer zusätzlichen Fallenverteilung oberhalb von E_{Fn} konnte weiterhin ein Maximum in m_U simuliert werden. Allerdings kann diese Fallenverteilung nicht die Ursache für die jU-Charakteristik von Pt/BST_{Hf}/ITO-Systemen sein, da m_U für simulierte jU-Kennlinien teilweise unter 2 fällt, während die Messung immer Werte von $m_U > 2$ hervorbringt.

Abschließend soll noch auf die inverse Korrelation von $\theta_n(x = d)$ mit m_U eingegangen werden. Dieser Vergleich macht deutlich, dass die Auswahl geeigneter Formeln zur Simulation der gemessenen Pt/BST_{Hf}/ITO-Systeme darauf abzielen muss, die Parameter, wie in diesem Fall θ_n , in geeignetem Maße in Abhängigkeit der Stromdichte zu variieren. Hierfür machen Abbildung 8.14 und 8.15 deutlich, dass m_U mit steigender Stromdichte abfällt, wenn θ_n mit steigender Stromdichte ansteigt (zwischen j_1 und j_2). Dies ist in den jeweiligen Abbildungen durch einen Pfeil verdeutlicht. Um m_U jedoch mit ansteigender Stromdichte ebenfalls ansteigen zu lassen, ist es notwendig θ_n mit der Stromdichte abzusenken. θ_n ist durch das Verhältnis der freien zu Gesamtladungsträgerdichte auch ein Maß für die effektive Beweglichkeit eines Ladungsträgers und liefert Informationen über die Eigenschaften der Ladungsträger in Abhängigkeit des Abstands von der Kathode und der Stromdichte. Da mit dem Abstand von der Kathode der Informationsgehalt steigt, verdeutlicht dies die Bedeutsamkeit der Variation von Parametern an der Anodenseite mit der Stromdichte.

8.3.2 Diskussion einer feldabhängigen Beweglichkeit

Der Ansatz einer feldabhängigen Beweglichkeit $\mu(E)$ bei der Betrachtung von raumladungsbegrenzten Strömen stammt vorwiegend aus Untersuchungen von organischen Halbleitern auf der Basis kleiner Moleküle oder Polymere [207]. Die theoretische Grundlage bilden Poole-Frenkel-artige Hopping-Prozesse [199, 203–207]. Die Beweglichkeit wird hierbei durch eine energetische Unordnung aufgrund der Wechselwirkung von zufällig orientierten und positionierten Dipolen untereinander in organischen Schichten beeinflusst. Die feldabhängige Beweglichkeit soll mittels Gleichung 2-70, die hier zur Erinnerung aufgeführt ist, in die numerischen Simulationen eingebunden werden.

$$\mu(E) = \mu_0 \exp(\beta \sqrt{E}) \quad (2-70)$$

Eine ausführliche Erklärung, weshalb der Logarithmus der Beweglichkeit linear mit der Wurzel des elektrischen Feldes skaliert, ist von Dunlap in [205, 207] gegeben.

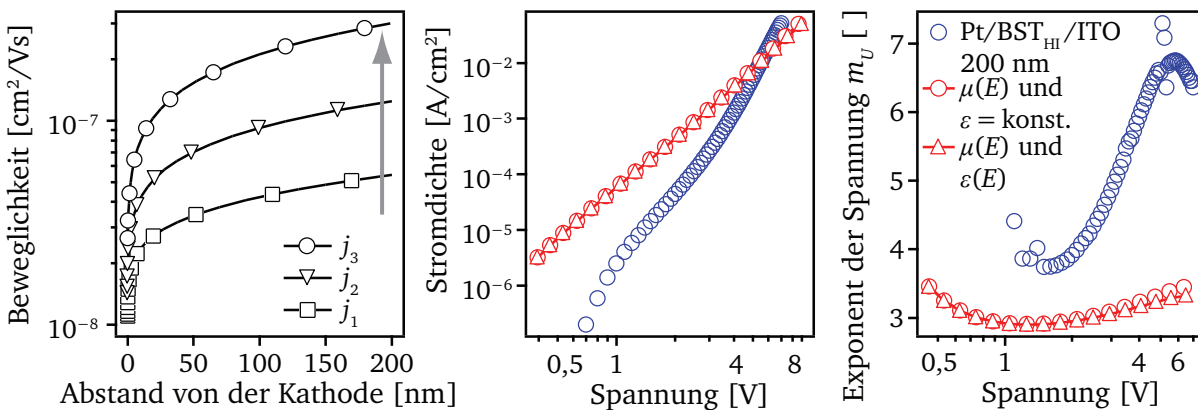


Abbildung 8.16: Links: Verlauf der Beweglichkeit in Abhängigkeit des Abstands von der Kathode für $j_1 = 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$, $j_2 = 10^{-3} \text{ A}/\text{cm}^2$ und $j_3 = 10^{-2} \text{ A}/\text{cm}^2$. Da das elektrische Feld E mit x ansteigt, wird auch für die Beweglichkeit ein Anstieg mit x beobachtet. Mitte: jU -Charakteristik von Simulation und Referenzmessung. Rechts: Verlauf von m_U für Simulation und Referenzmessung. Es werden die Simulationen mit konstanter und feldabhängiger Permittivität verglichen, um den gegenläufigen Einfluss von $\mu(E)$ und ϵ_r zu demonstrieren. Es wird eine konstante Dichte gefangener Ladungsträger von $n_{\text{ext,trap}} = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ berücksichtigt.

In Abbildung 8.16 sind die numerischen Simulationen zur Einbindung einer feldabhängigen Beweglichkeit mit $\mu_0 = 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $\beta = 0,0006 \text{ (m/V)}^{1/2}$ aufgezeigt. Hierfür ist zunächst die Beweglichkeit in Abhängigkeit des Ortes für drei verschiedene Werte der Stromdichte dargestellt. Es wird deutlich, dass die Beweglichkeit für eine bestimmte Stromdichte mit dem Abstand zur Kathode ansteigt und somit einen zum elektrischen Feld vergleichbaren Verlauf aufweist (siehe Abbildung 8.4). Mit ansteigender Stromdichte nimmt auch die Beweglichkeit in Richtung Anode stärker zu. Im Bereich der Kathode ist die Beweglichkeit hingegen unabhängig von der Stromdichte, da hier das elektrische Feld im Gegensatz zur Anodenseite vernachlässigbar klein ist.

Für diese numerischen Simulationen wird auch eine konstante Dichte gefangener Ladungsträger von $n_{\text{ext,trap}} = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ berücksichtigt, wobei $E_{\text{Fn}} > E_{\text{trap}}$ für alle x gilt. Daraus resultiert der in Abschnitt 8.3.1 diskutierte sinkende Verlauf von m_U mit steigender Spannung im Bereich von $U < 1 \text{ V}$. Dies ist in Abbildung 8.16 rechts dargestellt. Mit weiter steigender Spannung steigt m_U jedoch wieder an. Dieser Anstieg kann einem dominanten Einfluss der feldabhängigen Beweglichkeit auf die jU-Charakteristik zugeordnet werden. Folglich kann darauf geschlossen werden, dass mit einem ansteigenden $\mu(x = d)$ mit steigender Stromdichte ein Anstieg von m_U resultiert. Allerdings konnte anhand einer Variation der Parameter μ_0 und β keine ausreichende Anpassung der numerisch simulierten jU-Charakteristik an die gemessene jU-Charakteristik erzielt werden, weshalb eine feldabhängige Beweglichkeit als Hauptgrund für den Anstieg von m_U als unwahrscheinlich erachtet wird. Jedoch kann ein geringer Einfluss von $\mu(E)$ auf die jU-Charakteristik nicht ausgeschlossen werden. Sollte dies der Fall sein, dann kann der Effekt jedoch nur gering sein, was anhand von Abbildung 8.16 mit einem Vergleich der Simulationen mit konstanter Permittivität und mit einer feldabhängigen Permittivität erläutert werden soll.

Wie in Abschnitt 8.2.5 gezeigt werden konnte, wirkt sich die Berücksichtigung von $\epsilon_r(E)$ deutlich in einer Absenkung von m_U bei hohen Spannungen aus und erklärt somit den starken Abfall in m_U , der für die gemessenen Pt/BST_{HI}/ITO-Systeme beobachtet wird. Mit Berücksichtigung einer feldabhängigen Beweglichkeit verschwindet der Effekt der feldabhängigen Permittivität auf die jU-Charakteristik jedoch beinahe komplett. Dies lässt sich darüber erklären, dass die feldabhängige Beweglichkeit der Erhöhung des elektrischen Feldes durch $\epsilon_r(E)$ entgegen wirkt, da $\mu(E)$ aufgrund des Anstiegs des elektrischen Feldes auch erhöht wird. Somit hat dies wiederum ein geringeres Feld zur Folge und die Effekte von $\epsilon_r(E)$ und $\mu(E)$ heben sich weitestgehend auf. Würde in einer BST-Dünnschicht die Ladungsträgerbeweglichkeit stark durch das elektrische Feld in der Art und Weise von Gleichung 2-70 beeinflusst werden, dann würde kein Maximum in m_U erhalten werden. Da dies jedoch der Fall ist und die Abhängigkeit von $\epsilon_r(E)$ als sicher gelten kann, kann $\mu(E)$ die Beweglichkeit der Ladungsträger nicht bestimmen.

8.3.3 Diskussion einer von der Ladungsträgerdichte abhängigen Beweglichkeit

Die Impedanzmessungen in Abschnitt 7.1 konnten damit erklärt werden, dass die in dieser Arbeit betrachteten BST-Dünnschichten eine Aufweichung der Leitungsbandkante aufweisen. Folglich existiert an der Leitungsbandkante ein Übergang von lokalisierten Zuständen (unterhalb E_{LB}) zu delokalisierten Zuständen (oberhalb E_{LB}). Die Zustände unterhalb von E_{LB} werden als „Urbach states“ bezeichnet [262, 285–287]. Werden diese Zustände zunehmend gefüllt, steigt die Beweglichkeit der Ladungsträger an, die energetisch höher gelegene Zustände besetzen. Dies ist in Abbildung 8.17 dargestellt. Folglich steigt die Beweglichkeit mit ansteigender Ladungsträgerdichte an. Bei E_{LB} tritt eine Sättigung der Beweglichkeit ein, da sich die Ladungsträger nun über vollständig delokalisierte Zustände fortbewegen. Die Beweglichkeit wird dann ausschließlich über die effektive Masse der Elektronen im Leitungsband bestimmt. Der Übergangsbereich wird auch als „mobility edge“ bezeichnet [262, 288]. Im Folgenden soll eine Beziehung zwischen der Beweglichkeit μ und der gesamten

Ladungsträgerdichte n_{ges} bzw. der energetischen Lage des höchstbesetzten Zustands E_{Fn} erarbeitet werden, mittels derer die jU-Kennlinien am zutreffendsten beschrieben werden können.

Der theoretische Ansatz für das Auftreten einer „mobility edge“ in Verbindung mit „Urbach states“ stammt aus der Untersuchung von amorphen Halbleitern. Die ersten Ergebnisse gehen auf Urbach [289] zurück, nach dem diese Zustände benannt wurden. Hierbei wurde die Erkenntnis geprägt, dass die Zustandsdichte (DOS⁴), die über den inversen Lokalisierungsradius α die Beweglichkeit eines Ladungsträgers beeinflusst, unterhalb des Leitungsbandminimums E_{LB} exponentiell mit dem Abstand zu E_{LB} abnimmt [285–288]. Hierdurch lässt sich Gleichung 8-11 aufstellen [285, 286].

$$\text{DOS}(E) \propto \exp\left(-\frac{(E - E_{\text{b}})}{E_{\text{u}}}\right) \quad (8-11)$$

In dieser Schreibweise bezeichnet E_{b} die untere Energiegrenze, bei der „Urbach states“ auftreten, und E_{u} einen Parameter, der das Abklingverhalten der „Urbach states“ beschreibt. Das Argument der Exponentialfunktion muss jedoch nicht zwangsläufig linear von E abhängen und weist beispielsweise für amorphes Silizium einen Faktor 3/2 auf [285]. Amorphes Silizium gilt als prominentes Beispiel für ein Material mit „Urbach states“, deren Entstehung in [285] über ein atomistisches Modell erklärt wird. Für die folgenden Simulationen soll E_{u} durch den Ausdruck κ ersetzt und von dem Faktor $k_{\text{B}}T$ getrennt werden. Zudem ist κ frei variierbar, da keine exakten Angaben für den Verlauf der Zustandsdichte der „Urbach states“ für BST-Dünnschichten vorliegen und hier nur Vermutungen geäußert werden können. Weiterhin wird in erster Näherung eine lineare Korrelation der Beweglichkeit der Ladungsträger μ mit der Zustandsdichte DOS angenommen, sodass Gleichung 8-12 vorgeschlagen wird.

$$\mu(E_{\text{Fn}}) \propto \text{DOS}(E_{\text{Fn}}) \propto \exp\left(-\frac{(E_{\text{LB}} - E_{\text{Fn}})\kappa}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (8-12)$$

Mit Hilfe eines Vorfaktors μ_0 wird dann die Gleichsetzung von Beweglichkeit und Exponentialfunktion ermöglicht (Gleichung 8-13).

$$\mu = \mu_0 \cdot \exp\left(-\frac{(E_{\text{LB}} - E_{\text{Fn}})\kappa}{k_{\text{B}}T}\right) = \mu_0 \cdot \left(\exp\left(-\frac{(E_{\text{LB}} - E_{\text{Fn}})\kappa}{k_{\text{B}}T}\right)\right)^{\kappa} \quad (8-13)$$

Die energetische Lage des höchstbesetzten Zustands, also des Quasi-Ferminiveaus, relativ zum Leitungsbandminimum E_{LB} kann in die zugehörige gesamte Ladungsträgerdichte n_{ges} umgerechnet werden (Gleichung 8-14).

⁴ engl.: density of states

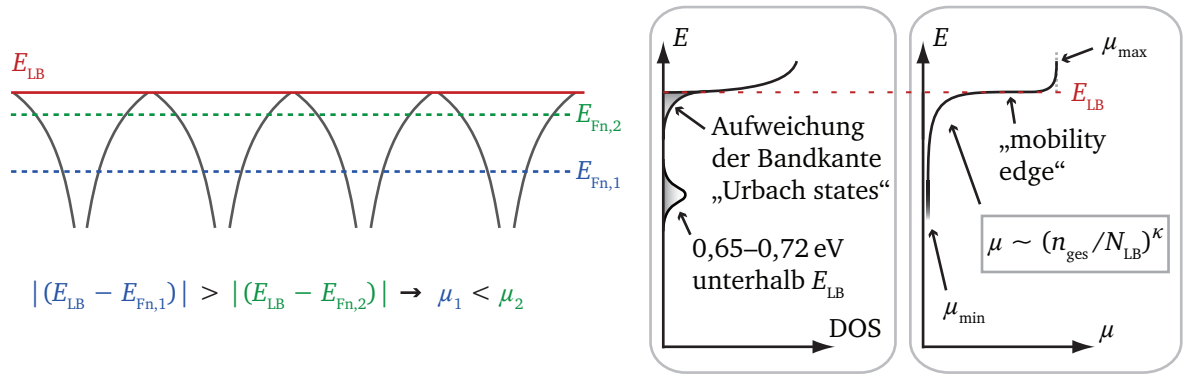


Abbildung 8.17: Verlauf der Zustandsdichte (DOS) und Beweglichkeit μ in Abhängigkeit der energetischen Lage eines Zustands. Je geringer der Abstand von Quasi-Ferminiveau E_{Fn} zu Leitungsbandminimum E_{LB} ist, desto höher steigt die Beweglichkeit eines Ladungsträgers an.

$$\frac{n_{ges}}{N_{LB}} = \exp\left(-\frac{(E_{LB} - E_{Fn})}{k_B T}\right) \quad (8-14)$$

Diese Gleichung stellt das über die Boltzmann-Statistik genäherte Fermi-Dirac-Integral (Gleichung 2-44) dar. Somit wird mit der Betrachtung der Beweglichkeit in Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte etwas an Genauigkeit eingebüßt. Die Beweglichkeit kann auf diese Weise in Form von Gleichung 8-15 über n_{ges} ausgedrückt werden.

$$\mu = \mu_0 \cdot \left(\frac{n_{ges}}{N_{LB}}\right)^\kappa \quad (8-15)$$

Um einheitenkonform zu bleiben, kann nicht die Gesamtladungsträgerdichte n_{ges} allein von κ abhängen, sondern der Quotient aus n_{ges} und N_{LB} muss gebildet werden.

Um eine allgemeine Gültigkeit der Gleichungen 8-13 und 8-15 zu erhalten, müssen jedoch noch die Grenzwerte der Beweglichkeit zu hohen bzw. geringen Werten über eine Modifikation des Vorfaktors μ_0 miteinbezogen werden, die im schematischen Verlauf der Beweglichkeit in Abbildung 8.17 dargestellt sind. Als unterer Grenzwert der Beweglichkeit kann der Fall angesehen werden, bei dem das Elektron die gesamte Energiebarriere überspringen muss und sich über vollkommen delokalisierte Zustände fortbewegt. Die Beweglichkeit ist dann unabhängig von der Ladungsträgerdichte und weist einen minimalen Wert μ_{min} auf. Der Maximalwert der Beweglichkeit μ_{max} wird erreicht, wenn sich der Ladungsträger über vollständig delokalisierte Zustände im Leitungsband fortbewegt. Dies ist der Fall für eine energetische Lage oberhalb der „mobilty edge“ bzw. E_{LB} . Als obere Grenze könnte die Beweglichkeit von Elektronen in hochdotiertem BST von etwa $0,5\text{--}5\text{ cm}^2/\text{Vs}$ [126, 128–130] angenommen werden. Zur Vereinfachung wird zudem der Übergang von $\mu(n_{ges})$ zu μ_{max} bei $E = E_{LB}$ als ein abrupter Übergang zu μ_{max} angenommen. Aus diesen Definitionen folgen dann die Gleichungen 8-16 bzw. 8-17. Diese Gleichungen flossen in die Simulationen ein.

$$\mu(E_{Fn}) = (\mu_{\max} - \mu_{\min}) \cdot \exp\left(-\frac{(E_{LB} - E_{Fn})\kappa}{k_B T}\right) + \mu_{\min} \quad (8-16)$$

$$\mu(n_{ges}) = (\mu_{\max} - \mu_{\min}) \cdot \left(\frac{n_{ges}}{N_{LB}}\right)^\kappa + \mu_{\min} \quad (8-17)$$

In Abbildung 8.18 sollen zunächst die Simulationen mit Hilfe der Gleichungen 8-16 bzw. 8-17 verglichen werden, bevor genauer auf den Verlauf der Beweglichkeit in Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte eingegangen wird. Hierdurch soll gezeigt werden, dass die beiden Gleichungen bis auf die Näherung mittels Boltzmann-Statistik gleichwertig sind und dieselben Resultate liefern. Hierfür werden die jU-Charakteristik und der Verlauf von m_U in Abhängigkeit der Spannung für $\kappa = 0$ (konstante Beweglichkeit von $\mu = \mu_{\max}$) und $\kappa = 1$ (reine exponentielle Abhängigkeit) betrachtet. Mit $\kappa = 0$ wird $m_U = 2$ erhalten, wie es für ideale raumladungsbegrenzte Ströme zu erwarten ist. Für diese Simulationen wurde $\epsilon_r(E)$ (siehe Abschnitt 8.2.5) mit den für das Pt/BST_{HI}/ITO-Referenzsystem gültigen Parametern berücksichtigt. Jedoch sinkt m_U zu hohen Spannungen nur unmerklich ab, da die bei gegebener Stromdichte berechneten Spannungen wegen des großen Wertes von μ_{\max} sehr gering ausfallen. Mit $\kappa = 1$ steigt der Exponent der Spannung auf $m_U = 3$ an. Somit kann zunächst festgehalten werden, dass eine von der Ladungsträgerdichte abhängige Beweglichkeit den Exponenten der Spannung erhöhen kann. In diesem Fall tritt der Effekt der feldabhängigen Permittivität stärker zutage, da aufgrund der geringeren Beweglichkeit bei gleicher Stromdichte höhere Spannungen benötigt werden. Weiterhin wird aus Abbildung 8.18 deutlich, dass für beide Werte von κ die Simulationen mit Gleichung 8-16 (Linien) und 8-17 (Symbole) übereinstimmende Resultate

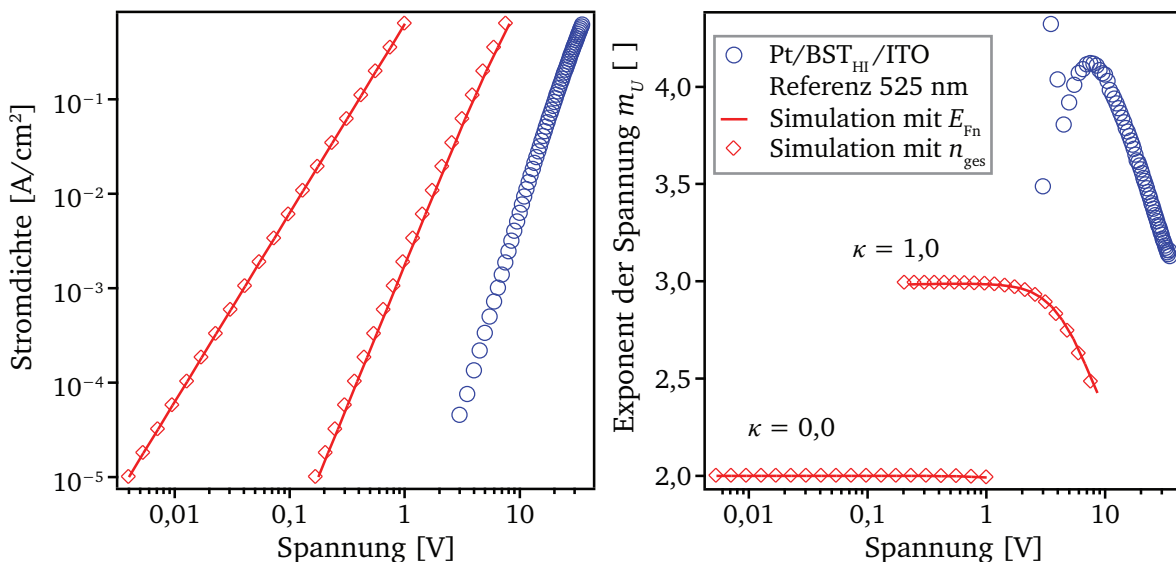


Abbildung 8.18: Vergleich der Simulationen von jU-Kennlinien unter Annahme einer variablen Ladungsträgerbeweglichkeit, die entweder nach Gleichung 8-16 von der Lage des Quasi-Ferminiveaus oder nach Gleichung 8-17 von der Ladungsträgerdichte abhängt. Bis auf $n_{\text{trap}} = 0 \text{ cm}^{-3}$ wird von den endgültigen Simulationsparametern für das Pt/BST_{HI}/ITO-System mit 525 nm (siehe Tabelle 8.3) ausgegangen, welches hier auch als Referenzmessung dient.

tate liefern, sodass beide Gleichungen als gleichwertig betrachtet werden können. Es kann somit festgehalten werden, dass für die in dieser Arbeit betrachteten Simulationen eine Abhängigkeit vom Quasi-Ferminiveau gleichbedeutend mit einer Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte ist.

Die im Folgenden vorgestellten Simulationsergebnisse basieren jedoch ausschließlich auf Gleichung 8-16 mit $\mu(E_{\text{Fn}})$, da diese Vorgehensweise stabilere Simulationen mit einem geringeren Rechenaufwand ermöglichte. Vor allem für Simulationen mit $\kappa > 1$ kommt es bei Verwendung von Gleichung 8-17 zu Fehlern. Einerseits liegt dies nahe, da für $\mu(n_{\text{ges}})$ die Näherung des Fermi-Dirac-Integrals über die Boltzmann-Statistik notwendig war. Andererseits scheint die Exponentialfunktion, auf der $\mu(E_{\text{Fn}})$ basiert, eine höhere Genauigkeit bei der numerischen Lösung der Differentialgleichungen zu ermöglichen, als dies für den Quotienten von $n_{\text{ges}}/N_{\text{LB}}$ der Fall ist.

Mit der Festlegung auf Gleichung 8-16 als Simulationsgrundlage soll im Folgenden im Detail auf die Auswirkungen einer Variation der Parameter κ , μ_{min} und μ_{max} eingegangen werden. Zur Verdeutlichung der Auswirkungen sollen auch die effektive Masse m_e^* , die über das Fermi-Dirac-Integral in die Simulationen eingeht, und die Elektronenbarriere am BST/ITO-Kontakt φ_{B} in die Betrachtung miteinbezogen werden.

Einfluss der Größenordnung und des Verhältnisses von μ_{max} und μ_{min}

Zur Verdeutlichung des Verlaufs der variablen Beweglichkeit $\mu(E_{\text{Fn}})$ ist diese zusammen mit dem Verlauf des Quasi-Ferminiveaus in Abbildung 8.19 dargestellt. Hierbei wird $\mu_{\text{min}} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ konstant gehalten und die maximale Beweglichkeit μ_{max} variiert. Es werden jeweils die Simulationen bei einer Stromdichte von $j = 1 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ (gestrichelte Linie) und $j = 1 \text{ A/cm}^2$ (durchgezogene Linie) betrachtet. In beiden Fällen wird eine Elektronenbarriere von 0,01 eV angenommen, sodass immer ausreichend Ladungsträger zur Injektion zur Verfügung stehen. Daher liegt die Beweglichkeit bei $x = 0$ geringfügig unterhalb von μ_{max} . Wie bereits in Abschnitt 8.2.3 beschrieben, ist erkennbar, dass das Quasi-Ferminiveau relativ zum Leitungsbandminimum (bei $E_{\text{LB}} = 0 \text{ eV}$ definiert) von der Kathode zur Anode hin stetig absinkt. Bei ansteigender Stromdichte weist der Verlauf von $E_{\text{Fn}}(x)$ ein geringeres Abklingverhalten mit x auf. Weiterhin wird in Abbildung 8.19 rechts deutlich, dass das Quasi-Ferminiveau bei einer bestimmten Stromdichte umso höher liegt, je kleiner die Beweglichkeit der Ladungsträger ist. Dies ist verständlich, da die Ladungsträgerdichte und die Beweglichkeit über $n \propto \mu^{-1/2}$ miteinander verknüpft sind (siehe Gleichung 2-62).

Die Beweglichkeit verhält sich bei $\kappa = 1$ aufgrund der Abhängigkeit von der Position des Quasi-Ferminiveaus in etwa analog zum Verlauf des Quasi-Ferminiveaus, solange $\mu_{\text{max}} > \mu_{\text{min}}$ gilt. Dies wird besonders bei einem großen Verhältnis von μ_{max} zu μ_{min} am Beispiel von $\mu_{\text{max}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ deutlich. In diesem Fall übt der Wert von μ_{min} keinen Einfluss auf die Beweglichkeit aus. Zudem weist der Verlauf von m_U , der in Abbildung 8.20 rechts dargestellt ist, einen konstanten Wert von 3 auf. Es kann also festgehalten werden, dass sich m_U zu 3 erhöhen lässt, wenn sich die Beweglichkeit frei nach der Exponentialfunktion verändern lässt, ohne an eine untere Grenze der Beweglichkeit zu stoßen. Somit verläuft $\mu(x)$ bei Verwendung von $\mu(E_{\text{Fn}})$ entgegengesetzt zum Fall einer feldabhängigen Beweglichkeit $\mu(E)$ (vergleiche Abbildung 8.16). Die Beweglichkeit

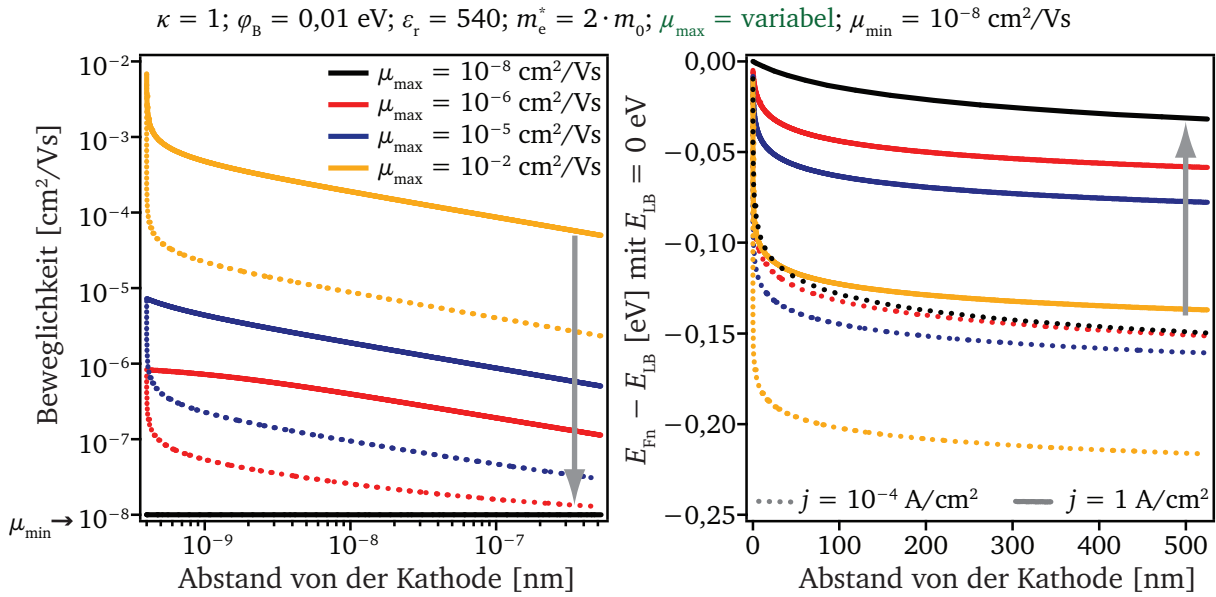


Abbildung 8.19: Auftragung der Beweglichkeit μ und des Abstands von Quasi-Ferminiveau E_{Fn} zu Leitungsbandminimum E_{LB} in Abhängigkeit vom Abstand von der Kathode für eine Quasi-Ferminiveau-abhängige Beweglichkeit. Die minimale Beweglichkeit ist grundsätzlich auf $\mu_{\min} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gesetzt. Das Quasi-Ferminiveau liegt bei einer bestimmten Stromdichte umso höher, je kleiner die Beweglichkeit der Ladungsträger ist. Die Pfeile verdeutlichen die Tendenz von $\mu(x)$ bei abnehmendem Verhältnis von μ_{\max} zu μ_{\min} .

im Bereich der Anode, die entscheidend für die Entwicklung von m_U ist, steigt jedoch mit ansteigender Stromdichte in beiden Fällen an, sodass jeweils ein Exponent der Spannung von $m_U > 2$ resultiert.

Mit abnehmendem Wert von μ_{\max} und somit mit geringerem Verhältnis von μ_{\max} zu μ_{\min} nimmt der Einfluss von μ_{\min} auf die Beweglichkeit zu. Dies wird für $\mu_{\max} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einer Stromdichte von $j = 1 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ (gestrichelte Linie) sehr deutlich. In diesem Fall fällt die Beweglichkeit mit dem Abstand von der Kathode nicht mehr so stark ab (maximal 2 Größenordnungen), wie es für $\mu_{\max} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ beobachtet werden konnte (über 3 Größenordnungen). Im Bereich von $x = d$ nimmt die Beweglichkeit für $\mu_{\max} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $j = 1 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ annähernd den Wert von μ_{\min} an, sodass dieser als untere Grenze wirkt. Der Einfluss von μ_{\min} auf den Exponenten der Spannung m_U wird in Abbildung 8.20 rechts ersichtlich. Hierbei kann festgehalten werden, dass mit sinkendem Verhältnis von μ_{\max} zu μ_{\min} der Wert von m_U im Bereich geringer Spannungen absinkt und Werte < 3 annimmt. Als untere Grenze stellt sich hierbei $m_U = 2$ heraus, was für $\mu_{\max} = \mu_{\min} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erreicht wird.

In Abbildung 8.20 rechts ist neben dem simulierten Verlauf von m_U bei unterschiedlichen Werten von μ_{\max} auch die Referenzmessung eines Pt/BST_{HI}/ITO-Systems mit 525 nm BST-Schichtdicke dargestellt. Bei Betrachtung der Referenzmessung wird deutlich, dass vergleichbar zu den Simulationen m_U mit ansteigenden Spannungen unterhalb von $U \approx 8 \text{ V}$ ansteigt, bevor die feldabhängige Permittivität im Fall der Messung m_U wieder senkt. Dies lässt darauf schließen, dass bei realen Pt/BST_{HI}/ITO-Systemen für geringe Spannungen μ_{\min} ausschlaggebend ist. Folglich wird es für die abschließenden Simulationen notwendig sein, das Verhältnis von μ_{\max} zu μ_{\min} in einer passenden

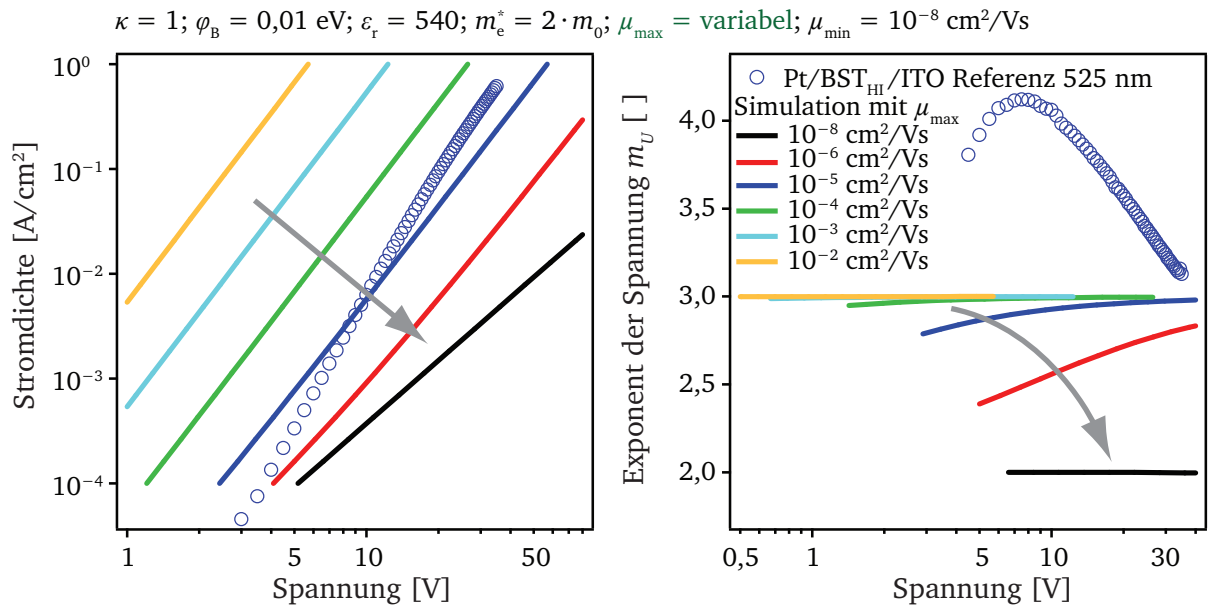


Abbildung 8.20: Links: simulierte jU-Kennlinien bei konstantem μ_{\min} -Wert und einer Variation des μ_{\max} -Wertes. Rechts: Zugehöriger Verlauf des Exponenten der Spannung m_U der jeweiligen jU-Kennlinien. Mit ausreichendem Abstand zwischen μ_{\min} und μ_{\max} bildet sich $m_U = 3$ aus. Dies entspricht einer Erhöhung von m_U um κ . Dieser Effekt verschwindet in Pfeilrichtung, je kleiner μ_{\max} wird. Die intrinsische Ladungsträgerdichte und Fallenzustände sind vernachlässigt.

Größenordnung anzugeben. Weiterhin ist es wichtig zu erkennen, dass der Parameter μ_{\min} bei den Simulationen begrenzend wirkt. Dies ist für die physikalische Grundlage der Gleichung 8-16 unverzichtbar, da μ_{\min} als untere Grenze der Beweglichkeit die Beweglichkeit der Ladungsträger über vollständig lokalisierte Zustände beschreibt. Es kann erwartet werden, dass dieser Parameter bei Betrachtung verschiedener Pt/BST/ITO-Systeme, die mit dem gleichen Targetmaterial abgeschieden wurden, nur einer geringen Schwankung unterworfen ist, da dies ein materialspezifischer Parameter sein sollte.

Über die Betrachtung der jU-Charakteristik (Abbildung 8.20 links) wird weiterhin deutlich, dass die jU-Kennlinie mit zunehmendem Wert von μ_{\max} zu geringeren Spannungen verschiebt. Dies ist verständlich, da nach dem Child'schen Gesetz die Spannung invers proportional zur Beweglichkeit ist. Diese Erkenntnis ist vor allem bei der Suche nach den optimalen Simulationsparametern hilfreich, da durch eine Änderung von μ_{\max} die vollständige jU-Charakteristik im Spannungsraum verschoben werden kann.

Weiterhin sind in Abbildung 8.21 die jU-Kennlinien und der jeweilige Exponent m_U für Simulationen bei konstantem Wert von $\mu_{\max} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und einer Variation von μ_{\min} zwischen $1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ dargestellt. Die Simulationen wurden mit $\epsilon_r = 540$ und $\varphi_B = 0,1 \text{ eV}$ durchgeführt. In diesem Fall wird die Elektronenbarriere durch das Absinken von m_U zu höheren Spannungen bemerkbar, wie in Kapitel 8.2.2 gezeigt werden konnte. Die mit Kreisen markierte Kennlinie beschreibt hierbei den einfachen Fall konstanter Beweglichkeit mit $m_U = 2$. Je kleiner μ_{\min} gesetzt wird, desto weiter wird die jU-Kennlinie zu höheren Spannungen verschoben. Dies ist zu erwarten, da bei geringerer Beweglichkeit, gleicher Stromdichte und gleicher Ladungsträgerdichte ein höheres elektrisches Feld für den Ladungstransport notwendig ist. Für $\mu_{\min} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ wirkt

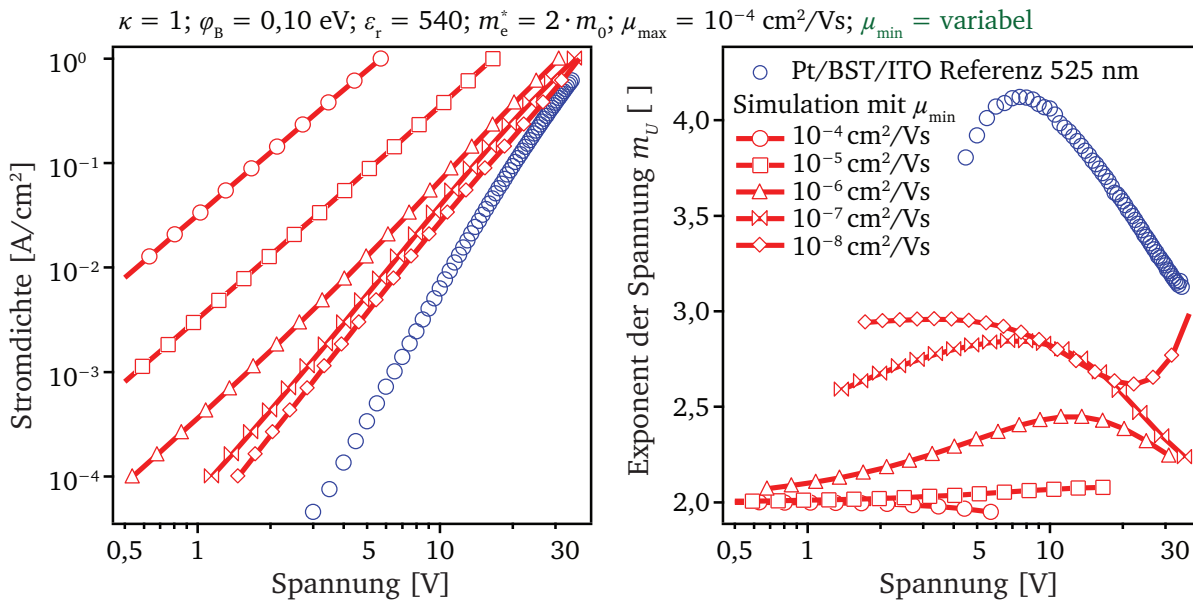


Abbildung 8.21: jU-Kennlinien (links) bei konstantem Wert von $\mu_{\max} = 1 \cdot 10^{-4}$ cm²/Vs und einer Variation von μ_{\min} zwischen $1 \cdot 10^{-4}$ cm²/Vs und $1 \cdot 10^{-8}$ cm²/Vs. Der zugehörige Exponent der Spannung m_U der jeweiligen jU-Kennlinie ist rechts angegeben. Die Permittivität beträgt $\epsilon_r = 540$, die Elektronenbarriere beträgt $\varphi_B = 0,1$ eV, intrinsische Ladungsträger und Fallenzustände werden vernachlässigt. Die Absenkung von m_U mit steigenden Spannungen ist dem Einfluss der Elektronenbarriere zuzuordnen.

μ_{\min} nicht mehr begrenzend, sodass m_U bei geringen Spannungen einen Wert von $m_U = 3$ annimmt. Dann wird der Verlauf von m_U ausschließlich durch die Barrierenhöhe beeinflusst.

Somit wird deutlich, dass sich die Effekte der Barrierenhöhe (Absenkung von m_U zu hohen Spannungen) und nicht ausreichend hohem Verhältnis von μ_{\max} zu μ_{\min} (Absenkung von m_U zu niedrigen Spannungen) verbinden können, sodass sich ein Verlauf von m_U mit Maximum ausbildet. Dies ist z.B. bei der Simulation mit $\mu_{\min} = 1 \cdot 10^{-6}$ cm²/Vs erkennbar. Allerdings wird durch die Kombination beider Effekte auch der erreichbare maximale Wert von m_U gesenkt, sodass lediglich durch Variation von φ_B , μ_{\max} und μ_{\min} die Referenzmessung nicht simuliert werden kann.

Weiterhin wird bei der Simulation mit $\mu_{\min} = 1 \cdot 10^{-8}$ cm²/Vs deutlich, dass mit Absenkung der minimalen Beweglichkeit der Einfluss von φ_B so stark zunehmen kann, dass bei hoher Stromdichte die zur Verfügung gestellte Ladungsträgerdichte nicht ausreicht, um das elektrische Feld an der Kathode soweit abzusenken, dass der Schottky-Effekt nicht auftritt. In diesem Fall wird ein Anstieg von m_U zu hohen Spannungen erhalten. Da die Ausbildung eines zweiten Minimums in m_U bei keiner Messung beobachtet wurde, lässt sich daraus schlussfolgern, dass die Elektronenbarriere bei den folgenden Simulationen kleiner als hier angenommen ($\varphi_B = 0,1$ eV) sein muss. Die tatsächliche Elektronenbarriere am BST/ITO-Kontakt muss folglich kleiner sein, als diese im Rahmen der Genauigkeit ($\pm 0,1$ eV) mit XPS bestimmbar ist.

Zusammenfassend lässt sich somit sagen, dass die Simulationen unter Einbeziehung einer Quasi-Ferminiveau-abhängigen Beweglichkeit mit $\kappa = 1$ einen Wert für m_U von maximal 3 zur Folge haben. Weiterhin lässt sich durch entsprechende Wahl des Verhältnisses von μ_{\max} und μ_{\min} der beim Pt/BST_{HI}/ITO-Referenzsystem beobachtete Anstieg von m_U mit ansteigender Spannung ein-

stellen. Unabhängig von der Wahl der Größenordnung von μ_{\max} und μ_{\min} kann $m_U = 3$ für $\kappa = 1$ jedoch offenbar nicht überschritten werden. Es wird geschlussfolgert, dass der für das Pt/BST_{HI}/ITO-Referenzsystem beobachtete Wert von $m_U > 4$ zumindest teilweise durch eine Quasi-Ferminiveau-abhängige Beweglichkeit bedingt sein kann. Als nächstes stellt sich die Frage, ob die erreichte Steigung von 3 aufgrund der gewählten exponentiellen Abhängigkeit der Beweglichkeit von E_{Fn} fundamentaler Natur und auf 3 beschränkt ist, oder ob m_U weiter gesteigert werden kann. Hierzu soll im Folgenden die Gewichtung der Exponentialfunktion untersucht werden.

Variation der Gewichtung der Exponentialfunktion über κ

Um die Gewichtung der Exponentialfunktion zu variieren, wird der Gewichtungsfaktor κ genutzt, der nach Gleichung 8-16 die Wirkung von $(E_{LB} - E_{Fn})$ auf die Beweglichkeit definiert. Je höher κ gewählt wird, desto stärker wird die Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Position des Quasi-Ferminiveaus E_{Fn} . Dies ist in Abbildung 8.22 schematisch am Verlauf der Beweglichkeit in Abhängigkeit der energetischen Lage der „Urbach states“ relativ zum Leitungsbandminimum E_{LB} dargestellt. Eine mögliche Erklärung für Werte von $\kappa > 1$ könnte sein, dass diese aus einer steileren Abnahme der Zustandsdichte der „Urbach states“ mit der Entfernung von E_{LB} erfolgt, sodass über κ eine Beschreibung der Form der „Urbach states“ möglich wird. Allerdings ist es auch möglich, dass die Werte von $\kappa > 1$ sich daraus ergeben, dass die Beweglichkeit nicht, wie in Gleichung 8-12 angenommen, linear von der Zustandsdichte abhängig ist, und somit κ diese Abhängigkeit widerspiegelt. In diesem Fall könnte keine Korrelation zwischen κ und dem Verlauf der Zustandsdichte unterhalb von E_{LB} gezogen werden.

Im Folgenden soll der Einfluss einer Variation von κ im Bereich von 0–3 auf den Verlauf von m_U betrachtet werden, was in Abbildung 8.23 dargestellt ist. Hierfür werden jeweils Simulationen mit $\mu_{\max} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $\mu_{\min} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ genutzt. Durch das große Verhältnis zwischen μ_{\max} und μ_{\min} soll zumindest für Werte von κ nahe 1 der Einfluss von μ_{\min} (Absinken von m_U zu geringen Spannungen) vermieden werden. Die Permittivität beläuft sich auf $\epsilon_r = 540$ und ist konstant gewählt. Zur Verdeutlichung der j_U - und m_U -Charakteristik ist in Abbildung 8.24 die

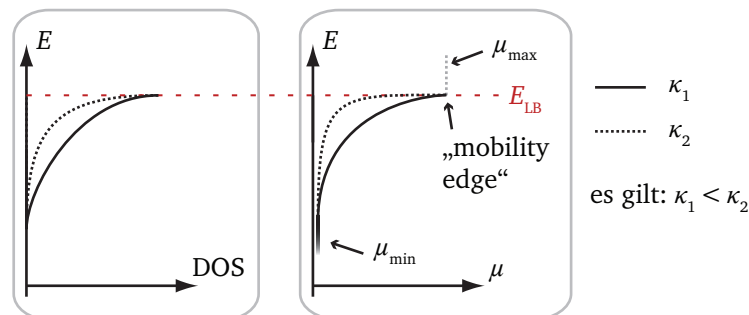


Abbildung 8.22: Verlauf der Zustandsdichte (DOS) und der Beweglichkeit μ in Abhängigkeit der energetischen Lage des Ladungsträgers. Durch eine Erhöhung von κ wird ein steilerer Abfall der Beweglichkeit μ mit dem Abstand vom Leitungsbandminimum E_{LB} erwartet. Ob sich der veränderte Verlauf von $\mu(E)$ auch direkt auf den Verlauf der Zustandsdichte der „Urbach states“ übertragen lässt, kann nicht mit Sicherheit beantwortet werden.

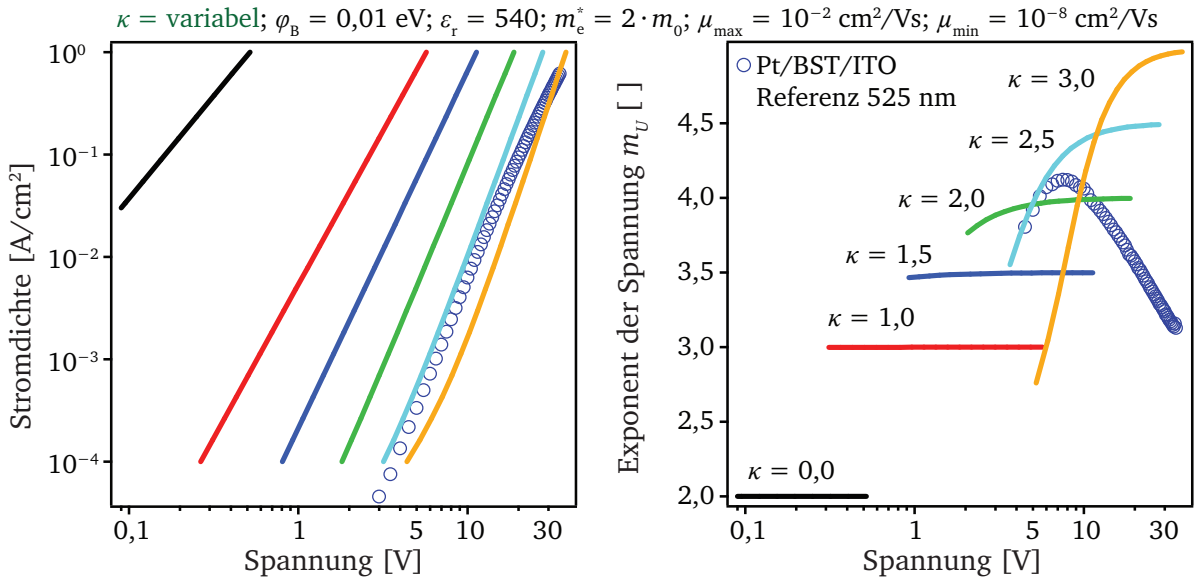


Abbildung 8.23: Auftragung der jU-Kennlinien bei Simulation mit konstantem $\mu_{\max} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $\mu_{\min} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und einer Variation der Gewichtung κ der Quasi-Ferminiveau-abhängigen Beweglichkeit (siehe Gleichung 8-16). Die zugehörige Steigung der jeweiligen jU-Kennlinien ist rechts angegeben. Die Permittivität ist konstant zu $\epsilon_r = 540$ gesetzt. Intrinsische Ladungsträger und Fallenzustände werden vernachlässigt.

resultierende Position des Quasi-Ferminiveaus, der Verlauf der Beweglichkeit, der Verlauf des normierten elektrischen Feldes und der Verlauf der Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit vom Abstand zur Kathode aufgetragen. In diesem Fall entsprechen die gestrichelten Linien einer Stromdichte von $j = 1 \cdot 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$ und die durchgezogenen Linien einer Stromdichte von $j = 1 \text{ A}/\text{cm}^2$.

In Abbildung 8.23 rechts wird deutlich, dass der Maximalwert des Exponenten der Spannung $m_{U,\max}$ eindeutig mit κ skaliert und sich daraus Gleichung 8-18 ableiten lässt.

$$m_{U,\max} = \kappa + 2 \quad (8-18)$$

Mit dieser fundamentalen Erkenntnis ist es nun möglich, über κ jeden beliebigen Wert von $m_U > 2$ zu simulieren. Weiterhin lässt sich in Abbildung 8.23 rechts erkennen, dass mit steigendem κ der Wert von m_U bei geringen Spannungen stärker absinkt. Folglich nimmt der zuvor erkannte Einfluss des Verhältnisses von μ_{\max} zu μ_{\min} auf den Verlauf von m_U bei geringen Spannungen mit steigendem κ zu. Dies ist sinnvoll, da mit steigendem κ die Werte der Beweglichkeit vom Maximalwert zum Minimalwert schneller durchlaufen werden können, sodass μ_{\min} mit dem Abstand von der Kathode schneller limitierend wirken kann. Dies wird über den Verlauf der Beweglichkeit in Abhängigkeit des Abstands zur Kathode in Abbildung 8.24 ersichtlich. Besonders für $\kappa = 3$ und $j = 1 \cdot 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$ (gestrichelte gelbe Linie) kann im Bereich der Kathode die Limitierung der Beweglichkeit auf $\mu_{\min} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ deutlich erkannt werden. Die Argumentation zur Erklärung dieses Verhaltens kann analog zur Betrachtung des Verlaufs von m_U bei Berücksichtigung von Fallenzuständen mit $\theta_n(x = d)$ (siehe Abbildung 8.15) oder einer feldabhängigen Beweglichkeit geführt werden. Hierzu ist es notwendig, die jeweilige Beweglichkeit an der Anode $\mu(x = d)$ für eine Reihe von Werten der

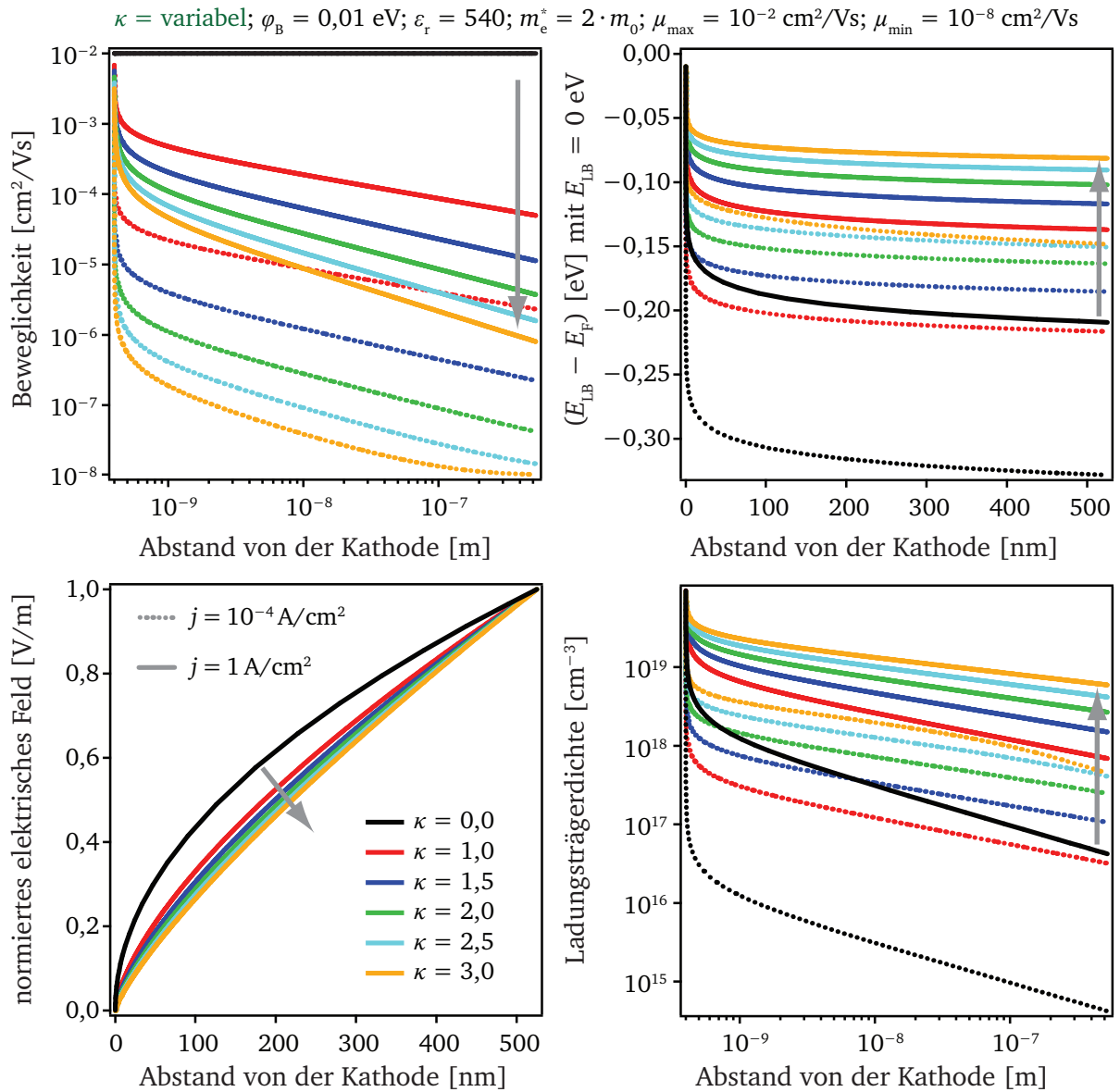


Abbildung 8.24: Auftragung der Beweglichkeit μ und des Abstands von Fermi-niveau zu Leitungsband in Abhängigkeit vom Abstand von der Kathode. Die minimale und maximale Beweglichkeit liegen stets bei $\mu_{\min} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $\mu_{\max} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Die gestrichelten Linien entsprechen einer Stromdichte von $j = 1 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ und die durchgezogenen Linien von $j = 1 \text{ A/cm}^2$. Variiert wird die Gewichtung der Exponentialfunktion im Bereich von $\kappa = 0$ bis $\kappa = 3$. Hierbei zeigt die Pfeilrichtung den Anstieg von κ an. Die Permittivität ist konstant zu $\epsilon_r = 540$ gesetzt und intrinsische Ladungsträger und Fallenzustände sind vernachlässigt. Weiterhin ist der Verlauf des normierten elektrischen Feldes in Abhängigkeit vom Ort für die jeweiligen Simulationen dargestellt.

Stromdichte zu betrachten und den relativen Anstieg dieser Beweglichkeit zu analysieren. Hierbei wird deutlich, dass m_U um so höher ist, je stärker $\mu(x = d)$ mit ansteigender Stromdichte zunimmt. Da bei $\kappa = 3$ und $j = 1 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ die Beweglichkeit $\mu(x = d)$ durch μ_{\min} bestimmt ist, variiert diese mit ansteigender Stromdichte weniger stark, als dies für $j = 1 \text{ A/cm}^2$ der Fall ist, da dann μ_{\min} nicht mehr begrenzend wirkt und m_U mit steigender Spannung ansteigen kann. Die einzelnen Verläufe der Beweglichkeit eines jeden Wertes der Stromdichte wurden in diesem Zusammenhang aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht aufgetragen.

Weiterhin wird über Abbildung 8.24 deutlich, dass das Quasi-Ferminiveau mit ansteigendem Wert von κ weniger stark in Richtung Anode absinkt. Dies wird auch bei Betrachtung der Ladungsträgerdichte ersichtlich. Daraus lässt sich schließen, dass die sinkende Beweglichkeit durch den Anstieg von κ nicht nur durch einen Anstieg des elektrischen Feldes (ersichtlich in Abbildung 8.23 links), sondern auch durch einen Anstieg der Ladungsträgerdichte innerhalb des Dielektrikums kompensiert wird. Durch die Veränderung der Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit innerhalb des Dielektrikums wird auch der Feldverlauf beeinflusst, der in normierter Form in Abbildung 8.24 dargestellt ist. Je stärker κ erhöht wird, desto mehr verliert $E(x)$ den nichtlinearen Charakter. Somit nimmt die Steigung des elektrischen Feldes an der Kathode ab.

Mit Hilfe der obigen Simulationen konnte gezeigt werden, dass ein geringerer Wert für das Verhältnis von μ_{\max} zu μ_{\min} den Exponenten der Spannung m_U bei kleinen Spannungen senkt und die Gewichtung der Exponentialfunktion κ (siehe Gleichung 8-16) den maximal erreichbaren Wert von $m_{U,\max}$ bestimmt. Beides konnte in Zusammenhang mit dem Abklingverhalten der Beweglichkeit mit steigendem Abstand von der Kathode und $\mu(x = d)$ gesetzt werden.

Über die Berücksichtigung einer Quasi-Ferminiveau-abhängigen Beweglichkeit $\mu(E_{Fn})$ ist es somit möglich, den qualitativen Verlauf eines gemessenen Pt/BST_{HI}/ITO-Systems im Spannungsbereich unterhalb von $m_{U,\max}$ zu simulieren. Bei Spannungen oberhalb von $m_{U,\max}$ steigt m_U bei den Simulationen in den Abbildungen 8.20 und 8.23 jedoch weiter an, wohingegen im gemessenen Verlauf ein Maximum ausgebildet wird. Deshalb soll im Folgenden die feldabhängige Permittivität $\epsilon_r(E)$ miteinbezogen werden. Aus der Abhängigkeit $\epsilon_r(E)$ sollte nach Abschnitt 8.2.5 ein Absinken von m_U mit steigender Spannung resultieren.

Verknüpfung von $\mu(E_{Fn})$ mit $\epsilon_r(E)$

In Abbildung 8.25 soll der Einfluss der feldabhängigen Permittivität $\epsilon_r(E)$ am Beispiel von $\kappa = 2$ verdeutlicht werden. Hierfür werden Simulationen mit einer konstanten Permittivität $\epsilon_r = 540$ (Punkte) bzw. einer feldabhängigen Permittivität $\epsilon_r(E)$ (durchgezogene Linien) verglichen. Die Parameter a und b zur Beschreibung von $\epsilon_r(E)$ entsprechen denen des Pt/BST_{HI}/ITO-Systems mit einer Schichtdicke von 525 nm (siehe Tabelle 8.3), welches hier auch als Referenzsystem dient. In diesem Zusammenhang entspricht die konstante Permittivität der ungesteuerten Permittivität der Simulation mit $\epsilon_r(E)$, sodass $\epsilon_r = \epsilon_r(E = 0) = 540$ gilt. Daher liegen die simulierten jU-Kennlinien im Bereich kleiner Spannungen, bei denen $\epsilon_r(E)$ nicht dominant ist, aufeinander. Weiterhin wird

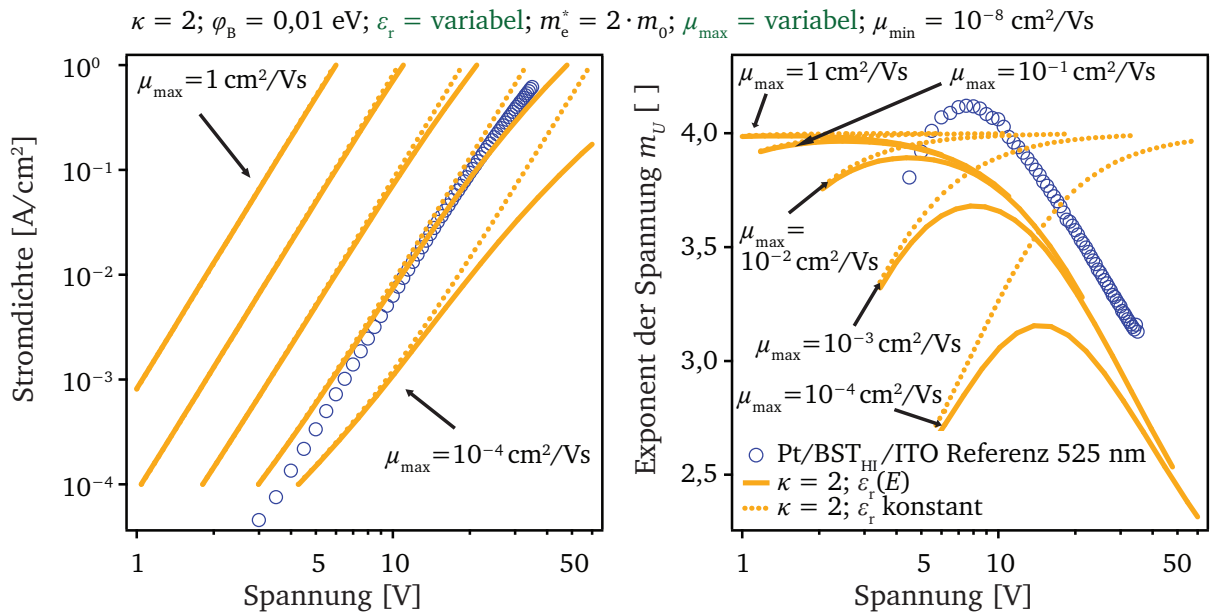


Abbildung 8.25: Simulation von jU-Kennlinien und Auftragung von m_U mit $\kappa = 2$. Die minimale Beweglichkeit ist fixiert auf $\mu_{\min} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und die maximale Beweglichkeit variiert zwischen $\mu_{\max} = 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $\mu_{\max} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Die Punkte sind mit konstanter Permittivität von $\varepsilon_r = 540$ simuliert und die durchgezogenen Linien besitzen eine feldabhängige Permittivität $\varepsilon_r(E)$ nach Tabelle 8.3 (525 nm). Intrinsische Ladungsträger und Fallenzustände sind vernachlässigt.

$\mu_{\min} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ konstant gehalten, während μ_{\max} variiert wird. Hieraus resultiert ein Verhältnis von μ_{\max} zu μ_{\min} , das 4–8 Größenordnungen umfasst.

Die Simulationen mit konstanter Permittivität beschreiben den reinen Einfluss von $\mu(E_{Fn})$, bei dem μ_{\min} zu geringeren Spannungen als limitierend wirkt. Mit Berücksichtigung der feldabhängigen Permittivität $\varepsilon_r(E)$ sinkt m_U mit steigenden Spannungen wieder ab und ein Maximum in m_U kann sich ausbilden. Der zugehörige Wert dieses Maximums $m_{U,\max}$ ist nun nicht mehr direkt über Gleichung 8-18 mit κ verknüpft, da die Überlagerung von $\mu(E_{Fn})$ und $\varepsilon_r(E)$ das Maximum $m_{U,\max}$ auf geringere Werte als $\kappa + 2$ limitiert. Dies ist am Beispiel von $\mu_{\max} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ deutlich ersichtlich. Folglich stellt der durch κ vorgegebene Wert für $m_{U,\max}$ nur eine obere Grenze dar. Abbildung 8.25 macht abschließend deutlich, dass die Kombination von $\mu(E_{Fn})$ und $\varepsilon_r(E)$ für die Ausbildung des charakteristischen Maximums in m_U , das für gemessene Pt/BST_{HI}/ITO-Systeme beobachtet wird, verantwortlich gemacht werden kann. Weiterhin wird einmal mehr die Bedeutsamkeit der Einführung von m_U als Parameter zur quantitativen Beschreibung des Verlaufs der jU-Charakteristik deutlich, da ohne diese Auftragung kein zielführender Vergleich von Messung und Simulation möglich wäre.

Variation der effektiven Masse m_e^*

Zum Abschluss der Vorstellung einzelner Parametervariationen auf die simulierte jU-Charakteristik soll der Einfluss der effektiven Masse m_e^* im Bereich von $m_e^* = 1,0\text{--}2,5 \cdot m_0$ betrachtet werden. Die effektive Masse geht nach Gleichung 2-46 in das Fermi-Dirac-Integral ein und bestimmt somit die Zustandsdichte im Leitungsband und folglich auch die berechnete Lage des Quasi-Ferminiveaus

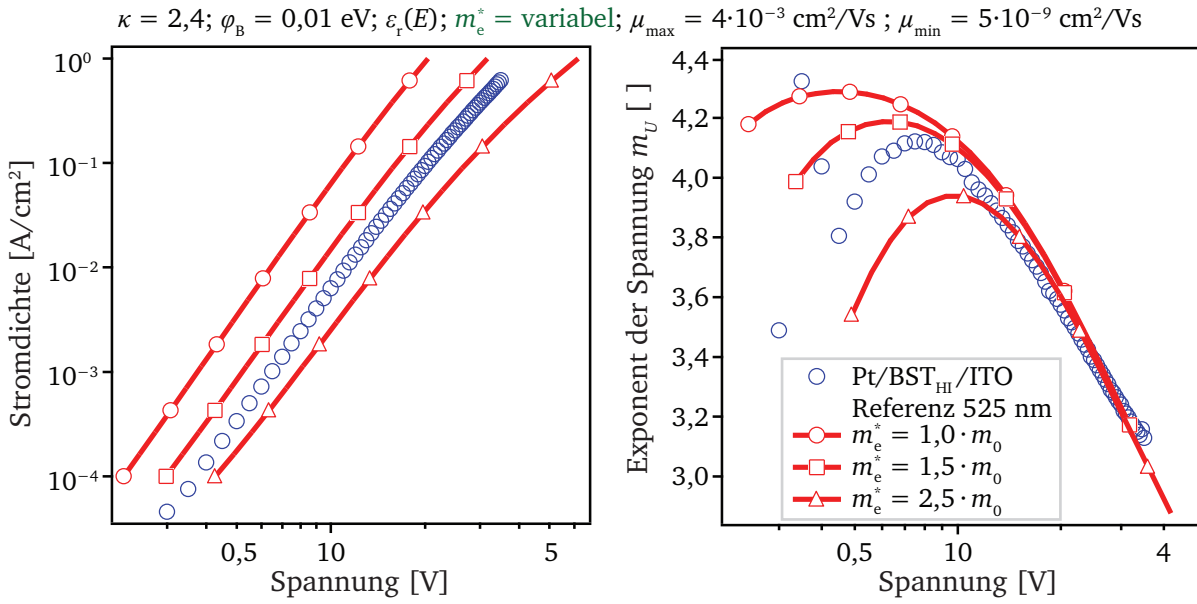


Abbildung 8.26: jU-Kennlinien (links) bei $\mu_{\max} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $\mu_{\min} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und einer Variation von $m_e^* = 1,0-2,5 \cdot m_0$. Der zugehörige Exponent der Spannung m_U der jeweiligen jU-Kennlinien ist rechts dargestellt. Weiterhin gilt $\epsilon_r(E)$ nach Tabelle 8.3, $\varphi_B = 0,01 \text{ eV}$ und $n_{\text{ext,trap}} = 0 \text{ cm}^{-3}$. Die intrinsischen Ladungsträger und Fallzustände sind vernachlässigt.

(E_{Fn}). Als Simulationsparameter wurde $\epsilon_r(E)$ nach Tabelle 8.3 für das Pt/BST_{HI}/ITO-System mit einer Schichtdicke von 525 nm genutzt. Weiterhin wurden die Größenordnungen der übrigen Parameter mit $\varphi_B = 0,01 \text{ eV}$, $\mu_{\max} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $\mu_{\min} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ annähernd im Bereich der endgültigen Simulationsparameter gewählt.

Mit ansteigender effektiver Masse m_e^* wird in Abbildung 8.26 links deutlich, dass die jU-Kennlinie vollständig zu höheren Spannungen verschoben wird. Dies liegt darin begründet, dass die Zustandsdichte im Leitungsband N_{LB} proportional zur effektiven Masse m_e^* ist. Folglich sinkt mit steigender effektiver Masse die energetische Lage des Quasi-Ferminiveaus bei gegebener Ladungsträgerdichte und somit die Beweglichkeit der Ladungsträger ab. Aus einer geringeren Beweglichkeit resultiert dann ein höheres elektrisches Feld, das zum Aufbau einer vorgegebenen Stromdichte benötigt wird. Weiterhin verschiebt sich das Maximum von m_U zu höheren Spannungen, sinkt leicht ab und wird zudem schärfer. Dies ist ebenfalls über die veränderte Beweglichkeit erklärbar, da mit ansteigender effektiver Masse die Limitierung durch μ_{\min} schneller erreicht ist, da – wie zuvor beschrieben – die Beweglichkeit $\mu(x = 0)$ sinkt, während μ_{\min} konstant bleibt. Somit sinkt m_U mit steigender effektiver Masse ab. Der Verlauf von m_U im Spannungsbereich oberhalb von $m_{U,\max}$ wird durch die Variation der effektiven Masse kaum beeinflusst, da hier $\epsilon_r(E)$ dominant ist.

8.4 Zusammenfassender Vergleich von simulierten und gemessenen jU-Kennlinien

In diesem Kapitel zur Simulation von raumladungsbegrenzten Strömen in BST-Dünnschichten wurden zunächst die Pt/BST_{HI}/ITO-Referenzmessungen vorgestellt. Hierfür wurde eine Auswahl von vier Systemen getroffen, die alle die für Pt/BST_{HI}/ITO-Systeme charakteristischen Merkmale aufzeigen. Die Referenzsysteme unterscheiden sich in ihrer Herstellung ausschließlich in der Schichtdicke der BST-Dünnschicht von 150 nm, 200 nm, 350 nm und 525 nm. Die Charakteristika der jU-Kennlinien von Pt/BST_{HI}/ITO-Systemen lassen sich anschaulich über die Betrachtung des Verlaufs des Exponenten der Spannung m_U ausdrücken. Das hervorstechende Attribut im Verlauf von m_U ist das Maximum, dessen zugehöriger Wert $m_{U,max}$ mit zunehmender BST-Schichtdicke abnimmt. Zusätzlich weist der Verlauf von m_U im Bereich geringer Spannungen ein Minimum auf, das mit sinkender BST-Schichtdicke ausgeprägter scheint. Die jU- und m_U -Charakteristika sind mit den Verläufen der feldabhängigen Permittivität für diese vier Referenzsysteme in Abbildung 8.3 dargestellt.

Zu Beginn der Vorstellung von numerischen Simulationen wurde das benötigte Gleichungssystem vorgestellt. Insbesondere sind hierbei die eindimensionale Poisson-Gleichung 8-3 und die Stromgleichung 8-4 zu nennen. Die Integrität des Programmcodes wurde über Lösungen analytischer Gleichungen verifiziert. Während der Fortentwicklung des Programmcodes unter Einbeziehung der spezifischen Eigenschaften wie einer feldabhängigen Permittivität $\epsilon_r(E)$ und der Elektronenbarriere φ_B am BST/ITO-Kontakt wurden die Auswirkungen auf die jU- und m_U -Charakteristik regelmäßig mit den gemessenen Charakteristika verglichen und eine Einstufung der Relevanz des jeweiligen Mechanismus für ein Pt/BST_{HI}/ITO-System getroffen. Im Mittelpunkt standen hierbei jeweils die Auswirkungen eines einzelnen Prozesses auf den Verlauf des Exponenten der Spannung m_U . Es ist wichtig zu erkennen, welcher Prozess zu einer Erhöhung oder zu einer Absenkung von m_U führen kann. In diesem Zusammenhang hat sich die fundamentale Erkenntnis herausgebildet, dass ausschließlich Prozesse, bei denen die Beweglichkeit der Ladungsträger modifiziert wird, zu einer Erhöhung von m_U führen. Alle weiteren erwogenen Prozesse senken m_U . Zusätzlich kann festgehalten werden, dass über jeden die Beweglichkeit verändernden Prozess m_U erhöht werden kann. Daher ist neben der Erhöhung von m_U auch darauf zu achten, ob der gemessene Verlauf von m_U (Minimum gefolgt von einem Maximum bei ansteigender Spannung) über den jeweiligen Prozess simulierbar ist. Dieses Kriterium wird als entscheidend dafür angesehen, ob ein bestimmter Prozess für den Ladungstransport in BST-Dünnschichten zum Tragen kommt.

Im Folgenden soll eine vollständige Zusammenfassung der einzelnen Prozesse, die den Stromtransport eines Pt/BST_{HI}/ITO-Systems beeinflussen können, und der jeweiligen Auswirkung auf die jU- und m_U -Charakteristik gegeben werden. Ein Überblick hierzu ist in Tabelle 8.2 dargestellt. Zunächst sollen die für die abschließende Simulation raumladungsbegrenzter Ströme nicht berücksichtigten Prozesse (gekennzeichnet mit \times) resümiert werden. Hierzu zählen eine Fallenverteilung mit Zuständen oberhalb des Quasi-Ferminiveaus, eine feldabhängige Beweglichkeit und die Diffusion von Ladungsträgern.

Die feldabhängige Beweglichkeit $\mu(E)$ ist einer von drei Ansätzen in dieser Arbeit, um die Beweglichkeit als Funktion weiterer Parameter zu beschreiben. Ursprünglich basiert die hierfür angenommene

Tabelle 8.2: Übersicht über die für die Simulation raumladungsbegrenzter Ströme zu berücksichtigenden Prozesse und die vorgestellten Auswirkungen auf die jU-Charakteristik. Die mit ✓ gekennzeichneten Einflüsse werden für die abschließenden Simulationen der jU-Kennlinien von Pt/BST_{HI}/ITO-Systemen genutzt. Die mit × gekennzeichneten Prozesse wurden verworfen.

Prozess	Auswirkung auf die jU-Charakteristik
✓ Variation der Elektronenbarriere φ_B am BST/ITO-Kontakt	<ul style="list-style-type: none"> • ist φ_B ausreichend gering, so wird kein Einfluss auf die jU-Charakteristik beobachtet • ist φ_B zu hoch, so sinkt m_U mit steigender Spannung, und die Bedingung für raumladungsbegrenzte Ströme wird nicht mehr erfüllt
✓ feldabhängige Permittivität $\epsilon_r(E)$	<ul style="list-style-type: none"> • m_U sinkt mit steigender Spannung stetig ab
✓ Fallenzustände $E_{Fn} > E_{trap}$ für alle x	<ul style="list-style-type: none"> • m_U steigt mit abfallender Spannung stetig an • vor allem im Bereich geringer Spannungen ($U < 2V$) relevant
× Fallenzustände $E_{Fn} < E_{trap}$	<ul style="list-style-type: none"> • Ausbildung eines Maximums in m_U • der Verlauf von m_U stimmt jedoch nicht mit der gemessenen jU- und m_U-Charakteristik überein, da bei den Simulationen Werte für m_U unterhalb von 2 erreicht werden, was bei der Messung nicht beobachtet wird • ein Einfluss dieser Fallenzustände scheint gering, kann jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden
× feldabhängige Beweglichkeit $\mu(E)$	<ul style="list-style-type: none"> • m_U steigt mit ansteigender Spannung an • da $\mu(E)$ wie $\epsilon_r(E)$ vom elektrischen Feld E abhängen und gegenläufige Auswirkungen auf m_U zeigen, wird der Effekt von $\epsilon_r(E)$ weitgehend aufgehoben, sodass kein Maximum in m_U resultieren kann • falls $\mu(E)$ einen Einfluss auf die jU-Charakteristik besitzt, so kann dieser nur gering sein
✓ Quasi-Ferminiveau-abhängige Beweglichkeit $\mu(E_{Fn})$ bzw. $\mu(n_{ges})$	<ul style="list-style-type: none"> • die Beschreibung der Beweglichkeit über das Quasi-Ferminiveau (Gleichung 8-16) liefert bei geringerem Rechenaufwand stabilere Ergebnisse als die Beschreibung über die gesamte Ladungsträgerdichte (Gleichung 8-17), beide Gleichungen sind jedoch formal gleichwertig • der Parameter κ gewichtet den exponentiellen Abfall von μ mit E_{Fn} bzw. n_{ges} • die Größe von κ bestimmt über $m_{U,max} = \kappa + 2$ den maximal erreichbaren Wert des Exponenten der Spannung $m_{U,max}$; unter Berücksichtigung von $\epsilon_r(E)$ kann das Maximum in m_U aber geringer ausfallen, als nach $\kappa + 2$ erwartet • das Verhältnis von μ_{max} zu μ_{min} bestimmt den Verlauf von m_U bei Spannungen unterhalb von $m_{U,max}$ und in Verbindung mit κ die Höhe von $m_{U,max}$
✓ effektive Masse m_e^*	<ul style="list-style-type: none"> • eine Erhöhung der effektiven Masse m_e^* resultiert in einer Verschiebung der jU-Kennlinie und von $m_{U,max}$ zu höheren Spannungen; der Spannungsbereich oberhalb von $m_{U,max}$ wird nur kaum beeinflusst, da hier $\epsilon_r(E)$ dominant ist
× Ladungsträgerdiffusion	<ul style="list-style-type: none"> • der Einfluss der Ladungsträgerdiffusion wurde nicht untersucht, wird jedoch als gering eingestuft, da die Beweglichkeit, die über die Einstein-Relation in die Diffusionskonstante eingeht, in BST sehr gering ist

Abhängigkeit der Beweglichkeit vom angelegten elektrischen Feld E auf theoretischen Betrachtungen von organischen Halbleitermaterialien. Dabei steht die Annahme einer energetischen Unordnung aufgrund der Wechselwirkung von zufällig orientierten und positionierten Dipolen untereinander im Vordergrund, die in Poole-Frenkel-artigen Hüpf-Prozessen mündet. Diese Unordnung kann für die texturierten BST-Dünnschichten nur bedingt erwartet werden, da deren Kristallinitätsgrad relativ hoch ist. Dennoch wurde diese Simulation durchgeführt, um dieses Argument zu bekräftigen. Formal wurde die Beweglichkeit mit dem elektrischen Feld über Gleichung 2-70 verknüpft. Hierbei skaliert der Logarithmus der Beweglichkeit linear mit der Wurzel des elektrischen Feldes.

Die Simulationen mit einer feldabhängigen Beweglichkeit $\mu(E)$ haben gezeigt, dass der Exponent der Spannung m_U mit ansteigender Spannung auf Werte größer 2 erhöht werden kann. Allerdings wurde auch deutlich, dass ein Maximum in m_U bei Kombination von $\mu(E)$ mit $\epsilon_r(E)$, was m_U zu höheren Spannungen senken sollte, nicht möglich ist. Als Ursache hierfür wurde erkannt, dass die Beweglichkeit sowie die Permittivität beide vom elektrischen Feld abhängen und gegenläufige Auswirkungen auf m_U aufweisen. Als Resultat erfolgt eine weitgehende Aufhebung des durch $\epsilon_r(E)$ erzielten Effekts der Absenkung von m_U zu steigenden Spannungen. Weil davon ausgegangen werden kann, dass $\epsilon_r(E)$ in der Realität die jU-Charakteristik beeinflusst, lässt sich abschließend festhalten, dass eine feldabhängige Beweglichkeit $\mu(E)$ keinen bedeutenden Einfluss auf den Ladungsträgertransport besitzen kann, da ansonsten bei gemessenen Pt/BST_{HI}/ITO-Referenzsystemen kein Maximum in m_U erhalten werden dürfte.

Weiterhin wurde der Einfluss von Ladungsträgerfallen mit einer Zustandsdichte betrachtet, deren energetische Lage E_{trap} zumindest teilweise oberhalb des Quasi-Ferminiveaus E_{Fn} liegt. Als Fallenzustände können bei einer Abscheidetemperatur der BST-Dünnschichten von 650 °C im Allgemeinen extrinsische und intrinsische Defektzustände wie beispielsweise Punktdefekte, Stapelfehler, Korngrenzen oder Verunreinigungen durch Fremdatome erwartet werden.

Bei Einbindung von Fallenzuständen mit $E_{\text{Fn}} < E_{\text{trap}}$ wird ein Verlauf von m_U erhalten, der sich über ein Minimum gefolgt von einem Maximum bei ansteigender Spannung charakterisieren lässt. Somit wird der phänomenologische Verlauf von m_U beobachtet, der über gemessene Pt/BST_{HI}/ITO-Referenzsysteme erhalten wird. Allerdings kann weder die Höhe von m_U noch die Form des Verlaufs von m_U mit der gemessenen Charakteristik in Übereinstimmung gebracht werden. Hervorzuheben ist hierbei, dass das simulierte Minimum von m_U Werte kleiner 2 annimmt, was bei den Messungen in keinem Fall erreicht wird. Daraus wird geschlossen, dass Fallenzustände mit $E_{\text{Fn}} < E_{\text{trap}}$ keinen dominanten Einfluss auf den Ladungsträgertransport in BST-Dünnschichten besitzen können. Ein gewisser Einfluss dieser Fallenzustände kann nicht vollständig ausgeschlossen werden. Diese Schlussfolgerungen treffen jedoch nicht auf Fallenzustände unterhalb des Quasi-Ferminiveaus E_{Fn} zu, wie weiter unten bei der Vorstellung der finalen Simulationsparameter für die einzelnen Referenzmessungen gezeigt wird. Diese Fallenzustände beeinflussen die jU-Charakteristik in jedem Fall.

Die Ladungsträgerdiffusion wurde bei den abschließenden Simulationen nicht berücksichtigt. Jedoch wurde deutlich herausgestellt, dass hierdurch ein gewisser Fehler auftritt, der dazu führt, dass Parameter wie die Beweglichkeit tendenziell überschätzt werden. Als Begründung für die Vernach-

lässigung der Ladungsträgerdiffusion ist zunächst das Scheitern der Lösung eines Randwertproblems mit 3 Differentialgleichungen 1. Ordnung zu nennen, bei denen ein Gradient der Ladungsträgerdichte nach Gleichung 8-7 eingefügt wurde. Es wurde verdeutlicht, dass die auftretenden Probleme beim Lösen der Differentialgleichungen auf den sehr hohen geforderten Gradienten der Ladungsträgerdichte (bis zu 15 Größenordnungen) zurückzuführen ist. Möglicherweise kann diese Problematik durch Modifikation des Codes gelöst werden, jedoch wurde der Fokus dieser Arbeit auf die Berücksichtigung einer Quasi-Ferminiveau-abhängigen Beweglichkeit gelegt, sodass dies im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr erreichbar war. Weiterhin wurde darauf hingewiesen, dass der durch Vernachlässigung der Ladungsträgerdiffusion resultierende Fehler nur gering sein kann, da die Ladungsträgerdiffusion über die Einstein-Relation von der Beweglichkeit abhängt, die in BST-Dünnschichten mit $\mu \approx 10^{-6}-10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gering ausfällt.

Übersicht der für die abschließenden Simulationen berücksichtigten Prozesse

Für die abschließenden Simulationen wurden die Elektronenbarriere φ_B am BST/ITO-Kontakt, die feldabhängige Permittivität $\epsilon_r(E)$, Fallenzustände mit $E_{Fn} > E_{\text{trap}}$ für alle x , eine Quasi-Ferminiveau-abhängige Beweglichkeit $\mu(E_{Fn})$ und die effektive Masse m_e^* optimiert.

Im Verlauf der Simulationen wurde herausgestellt, dass die Elektronenbarriere φ_B nur dann eine Rolle spielt, wenn diese nicht ausreichend gering ist und folglich nicht ausreichend Ladungsträger am BST/ITO-Kontakt vorliegen. Nur dann wird die Bedingung eines verschwindenden elektrischen Feldes an der Kathode, welche für raumladungsbegrenzte Ströme zwingend notwendig ist, nicht erfüllt. Aus Abbildung 8.8 und 8.21 wurde deutlich, dass bei Berücksichtigung der für BST-Dünnschichten simulierten Beweglichkeit der Ladungsträger $\varphi_B < 0,1 \text{ eV}$ gelten muss. Die Beweglichkeit spielt hier eine Rolle, da nach Gleichung 8-5 bei konstanter Ladungsträgerdichte und sinkender Beweglichkeit das elektrische Feld ansteigen muss. Somit sinkt das elektrische Feld bei Annahme einer geringeren Beweglichkeit an der Kathode weniger stark ab, sodass hier kein verschwindendes elektrisches Feld erhalten wird. Bemerkbar macht sich diese Tatsache durch die Ausbildung eines Minimums in m_U bei Spannungen oberhalb des Maximums in m_U . Da dieses Minimum bei den Messungen in keinem Fall beobachtet wurde, kann davon ausgegangen werden, dass die Elektronenbarriere am BST/ITO-Kontakt immer ausreichend gering ist.

Die Einführung einer Quasi-Ferminiveau-abhängigen Beweglichkeit $\mu(E_{Fn})$ ist der Schlüssel, um eine Übereinstimmung von Simulation und Messung zu erreichen. Erklärt werden kann die Abhängigkeit der Beweglichkeit vom Quasi-Ferminiveau durch die Einbindung sogenannter „Urbach states“ in die theoretische Betrachtung des Ladungsträgertransports in BST-Dünnschichten. Die Basis für die Notwendigkeit, „Urbach states“ bei der Beschreibung des Ladungsträgertransports zu berücksichtigen, wurde durch Impedanzmessungen an Pt/BST_{HI}/ITO-Systemen in Abschnitt 7.1 gelegt. Diese Messungen legten offen, dass eine asymmetrische Verteilung von Relaxationszeiten bei Injektion von Ladungsträgern über den injizierenden BST/ITO-Kontakt vorherrschen muss. Die Ursache für die Asymmetrie konnte auf einen zum Leitungsbandminimum E_{LB} absinkenden inversen Lokalisierungsradius α bezogen werden, dessen Verlauf über die zum Leitungsbandminimum ansteigende Zustandsdichte erklärt werden kann. Letztendlich bewirkt der absinkende inverse Lo-

kalisierungsradius gemäß Gleichung 7-4 eine mit steigender energetischer Lage eines Ladungsträgers ansteigende Hüpf-Wahrscheinlichkeit. Während die energetische Lage des Ladungsträgers über das Quasi-Ferminiveau ausgedrückt wird, steht die Hüpf-Wahrscheinlichkeit in Beziehung mit der Beweglichkeit, sodass eine Quasi-Ferminiveau-abhängige Beweglichkeit abgeleitet werden kann.

Mit Gleichung 8-16 wurde eine Beziehung zwischen dem Quasi-Ferminiveau E_{Fn} und der Beweglichkeit hergeleitet. Hierbei steht μ_{min} für den unteren Grenzwert der Beweglichkeit, wenn ein Elektron die gesamte Energiebarriere überspringen muss und sich ausschließlich über vollkommen lokalisierte Zustände fortbewegt. Der Maximalwert der Beweglichkeit μ_{max} wird erreicht, wenn sich der Ladungsträger über vollständig delokalisierte Zustände im Leitungsband fortbewegt. Dies ist der Fall für eine energetische Lage oberhalb der „mobility edge“ bzw. E_{LB} . Weiterhin wird der Parameter κ eingeführt, der die Wirkung von $(E_{\text{LB}} - E_{\text{Fn}})$ auf die Beweglichkeit gewichtet. Eine anschauliche Beschreibung des Verlaufs der Beweglichkeit in Abhängigkeit der energetischen Lage des Ladungsträgers bei Erhöhung von κ ist in Abbildung 8.22 gegeben. Hierbei wird deutlich, dass mit ansteigendem κ die Beweglichkeit stärker mit dem Abstand von E_{Fn} zu E_{LB} abfällt (siehe auch Abbildung 8.24). Mit der Annahme, dass die Proportionalität von Zustandsdichte und Beweglichkeit, die für Gleichung 8-12 vorausgesetzt wurde, gegeben ist, kann weiterhin abgeleitet werden, dass mit ansteigendem κ die Zustandsdichte der „Urbach states“ mit steigendem Abstand zu E_{LB} steiler abfällt. Somit kann es möglich sein, durch Vergleich von simulierten jU-Charakteristika mit gemessenen Pt/BST_{HI}/ITO-Systemen eine Aussage für die relative Form der „Urbach states“ treffen zu können. Um diese Aussage zu bekräftigen, müssten jedoch weitere Messungen durchgeführt werden. Eine Diskussion hierzu wird in Kapitel 9 im Ausblick gegeben. Im Folgenden soll zunächst beschrieben werden, in welcher Art und Weise $\mu(E_{\text{Fn}})$ die Simulationen beeinflusst.

Der Einfluss von κ auf den maximal erreichbaren Wert des Exponenten der Spannung $m_{U,\text{max}}$ lässt sich über die Beziehung $m_{U,\text{max}} = \kappa + 2$ ausdrücken. Somit steigt m_U mit ansteigendem κ linear an. Die Ursache hierfür wurde über die Betrachtung von $\mu(x = d)$ erklärt, da mit steigendem κ der Anstieg von $\mu(x = d)$ je Intervall der Stromdichte zunimmt und somit auch die Steigung der jU-Kennlinie zunehmen muss. Weiterhin wurde der Einfluss der beiden Grenzwerte μ_{max} und μ_{min} aufgezeigt, wobei jeweils einer der Parameter variiert und der andere konstant gehalten wurde. Insbesondere wurde dabei auf den Einfluss des Verhältnisses von μ_{max} zu μ_{min} eingegangen. Hierbei wurde deutlich, dass m_U zu geringen Spannungen umso stärker von $m_{U,\text{max}}$ auf kleinere Werte abgesenkt wird, umso kleiner das Verhältnis von μ_{max} zu μ_{min} gesetzt wird. Hieraus konnte abgeleitet werden, dass der Anstieg von m_U nach dem Minimum über dieses Verhältnis bestimmt wird, während das Maximum in m_U durch κ bestimmt wird.

Der Einfluss der effektiven Masse m_e^* wurde über Simulationen mit einer Variation im Bereich von $m_e^* = 1,0-2,5 \cdot m_0$ untersucht. In diesem Zusammenhang wurde deutlich, dass mit ansteigender effektiver Masse die Beweglichkeit der Ladungsträger bei unveränderten Werten von μ_{max} und μ_{min} gesenkt wird. Dies konnte über die mit der effektiven Masse ansteigende Zustandsdichte im Leitungsband bei gleichzeitiger Absenkung des Quasi-Ferminiveaus begründet werden. Weiterhin verschiebt mit steigender effektiver Masse das Maximum in m_U zu höheren Spannungen, wird leicht abgesenkt und fällt schärfer aus.

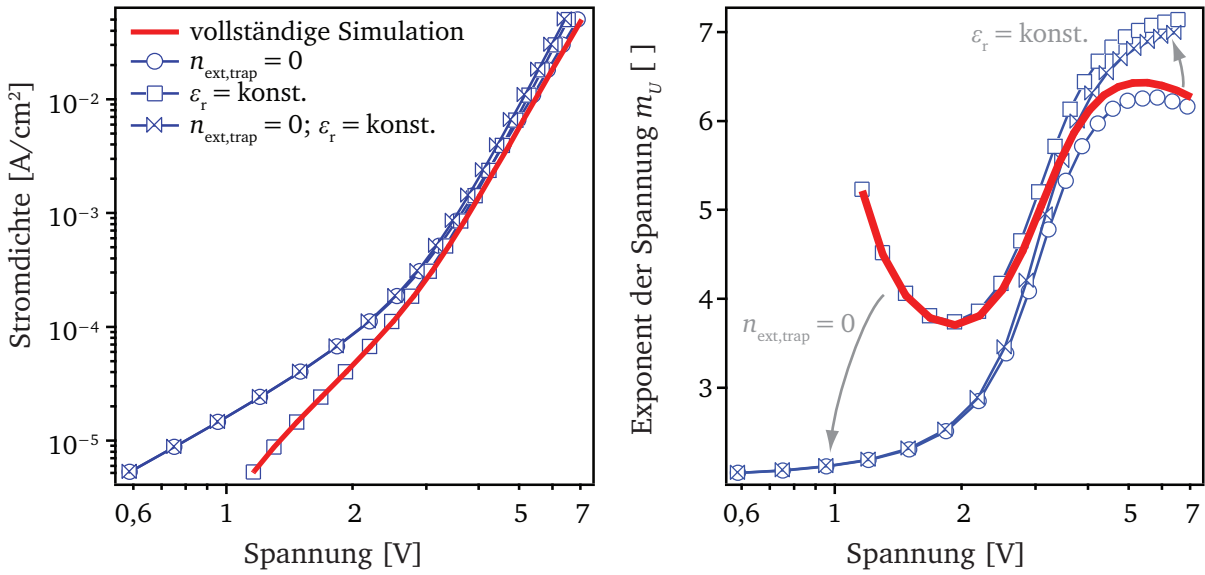


Abbildung 8.27: Verdeutlichung der Einflussnahme der Fallenzustände mit $E_{Fn} > E_{trap}$ für alle x (ausgedrückt über $n_{ext,trap}$) und der feldabhängigen Permittivität $\epsilon_r(E)$ auf den Verlauf einer optimierten Simulation mit den Simulationsparametern des Pt/BST_{HI}/ITO-Systems mit einer BST-Schichtdicke von 200 nm (Tabelle 8.3).

Die Auswirkungen der Mechanismen der feldabhängigen Permittivität $\epsilon_r(E)$ und von Fallenzuständen mit $E_{Fn} > E_{trap}$ für alle x sollen im Folgenden mittels Abbildung 8.27 verdeutlicht werden. Hierzu wird die optimierte jU - und m_U -Charakteristik der Simulationen zum Pt/BST_{HI}/ITO-System mit einer BST-Schichtdicke von 200 nm genutzt. Diese zeichnet sich durch den bei gemessenen Systemen charakteristischen Verlauf von m_U mit einem Minimum aus, das von einem Maximum gefolgt wird. Weiterhin werden drei Simulationen gezeigt, bei denen entweder die Fallenzustände, die feldabhängige Permittivität oder beide Mechanismen vernachlässigt werden. Auf diese Weise ist es möglich, denjenigen Spannungsbereich, bei dem der jeweilige Mechanismus wirkt, deutlicher hervorzuheben.

Im Fall der Vernachlässigung der feldabhängigen Permittivität wird die Permittivität konstant zu $\epsilon_r = \epsilon_r(E = 0) = 198$ gesetzt. Diese Vorgehensweise macht bei Verwendung der endgültigen Simulationsparameter deutlich, dass die feldabhängige Permittivität ausschließlich den Bereich hoher Spannungen beeinflusst, da diese bis etwa $U = 3$ V mit der Simulation, die $\epsilon_r(E)$ beinhaltet, übereinstimmt. Für $U > 3$ V werden jedoch Abweichungen sichtbar, und m_U steigt bei Verwendung einer konstanten Permittivität weiter an, da die Stromdichte proportional zur Permittivität ist.

Werden keine Fallenzustände berücksichtigt, dann resultiert dies in $m_U \approx 2$ bei geringen Spannungen, während bei hohen Spannungen nur eine geringe Abweichung zur finalen Simulation erkennbar ist. Mit Vernachlässigung der Fallenzustände wird μ_{min} bei geringen Spannungen begrenzend. Somit lässt sich festhalten, dass Fallenzustände, die sich unabhängig von jedem Einfluss immer unterhalb des Quasi-Ferminiveaus befinden, die jU -Charakteristik von Pt/BST_{HI}/ITO-Systemen im geringen Spannungsbereich definieren.

Ohne einen Einfluss der Fallenzustände und der feldabhängigen Permittivität bleibt nur das für den Verlauf von m_U nötige Gerüst zurück, das über die Quasi-Ferminiveau-abhängige Beweglichkeit gegeben wird. Somit wird hieraus deutlich, dass keiner der hier beschriebenen Mechanismen

getrennt von den anderen betrachtet werden kann, da ansonsten in keinem Spannungsbereich eine Übereinstimmung von Simulation und Messung erreicht werden kann.

Bewertung der finalen Simulationsparameter zur Anpassung der Simulation an die gemessenen jU-Charakteristika

Im Anschluss an die Herausarbeitung der einzelnen Auswirkungen der in Tabelle 8.2 zusammengefassten Mechanismen soll auf die Simulationsparameter eingegangen werden, die die beste Übereinstimmung von Simulation und Messung lieferten. Diese Parameter sind in Tabelle 8.3 mit den absoluten Werten für die jeweilige BST-Schichtdicke aufgelistet. In den Abbildungen 8.28 bis 8.31 sind die jU- und m_U -Charakteristika dieser Simulationen den Messungen von Pt/BST_{HI}/ITO-Systemen mit einer BST-Schichtdicke von 150 nm, 200 nm, 350 nm und 525 nm gegenübergestellt. Die Auswahl mehrerer Schichtdicken hilft dabei, verlässlichere Simulationsparameter zu finden, da einige Parameter wie die Elektronenbarriere oder die effektive Masse unabhängig von der Schichtdicke gewählt werden sollten. Zudem wurde bei kombinierter Betrachtung einer Quasi-Ferminiveau-abhängigen Beweglichkeit und einer feldabhängigen Permittivität (siehe Abbildung 8.25) deutlich, dass das Maximum von m_U nicht allein durch κ bestimmt wird und kleiner ausfallen kann, als die Beziehung $m_{U,max} = \kappa + 2$ angibt. Somit lässt sich bei Betrachtung des Maximums in m_U einer Messung nicht direkt auf die Höhe von κ für die Simulation schließen.

Für die Elektronenbarriere φ_B am BST/ITO-Kontakt und die effektive Masse m_e^* wurden Werte gewählt, die unabhängig von der Schichtdicke sind, da keine Anzeichen für eine Variation mit der Schichtdicke vorliegen. Mit $\varphi_B = 0,01$ eV ist die Elektronenbarriere im Rahmen der mit XPS bestimmten Barrierenhöhe von $(0,1 \pm 0,1$ eV) zu finden. Somit stehen am BST/ITO-Kontakt immer ausreichend Ladungsträger zur Verfügung, um das elektrische Feld E in diesem Bereich ausreichend

Tabelle 8.3: Parameter für die Simulation der Pt/BST_{HI}/ITO-Systeme mit BST-Schichtdicke zwischen 250 nm und 525 nm mit der Schichtdicke d , der Elektronenbarriere φ_B am BST/ITO-Kontakt, dem Gewichtungsfaktor der Exponentialfunktion κ , der maximalen Beweglichkeit μ_{max} , der minimalen Beweglichkeit μ_{min} , der ungesteuerten Permittivität $\epsilon_r(E = 0)$, den Parametern a und b zur Beschreibung der feldabhängigen Permittivität $\epsilon_r(E)$ und der Ladungsträgerdichte gefangener Ladungen $n_{ext,trap}$.

d [nm]	150	200	350	525
φ_B [eV]	0,01	0,01	0,01	0,01
m_e^*	$2,3 \cdot m_0$	$2,3 \cdot m_0$	$2,3 \cdot m_0$	$2,3 \cdot m_0$
κ	4,4	5	2,9	2,4
μ_{max} [cm ² /Vs]	0,7	5	0,012	0,002
μ_{min} [cm ² /Vs]	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-9}$	$7 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-9}$
$\epsilon_r(E = 0)$	194	198	347	540
a [V/m]	$7,384 \cdot 10^7$	$6,284 \cdot 10^7$	$7,048 \cdot 10^7$	$4,839 \cdot 10^7$
b [V/m]	$1,444 \cdot 10^{10}$	$1,246 \cdot 10^{10}$	$2,444 \cdot 10^{10}$	$2,584 \cdot 10^{10}$
$n_{ext,trap}$ [cm ⁻³]	$6 \cdot 10^{17}$	$4,2 \cdot 10^{17}$	$1,5 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{17}$

zu senken und raumladungsbegrenzte Ströme zu erlauben. Es stellte sich heraus, dass eine effektive Masse von $m_e^* = 2,3 \cdot m_0$ für die Simulation aller Systeme eine gute Übereinstimmung liefert. Dieser Wert liegt im Intervall der für SrTiO_3 bzw. BaTiO_3 in der Literatur angegebenen Werte der effektiven Masse von $m_e^* = (2-7) \cdot m_0$ [125–128, 175–177]. Daher wird der gefundene Wert für die effektive Masse als belastbar eingestuft. Alle weiteren Parameter variieren mit der Schichtdicke.

Der Verlauf der feldabhängigen Permittivität $\epsilon_r(E)$ stammt aus spannungsabhängigen Impedanzmessungen bei einer Frequenz von 1 MHz (siehe Kapitel 7.3). Es wurde deutlich gemacht, dass in diesem Frequenzbereich die über Impedanzmessungen bestimmte Kapazität einzig aus der Permittivität

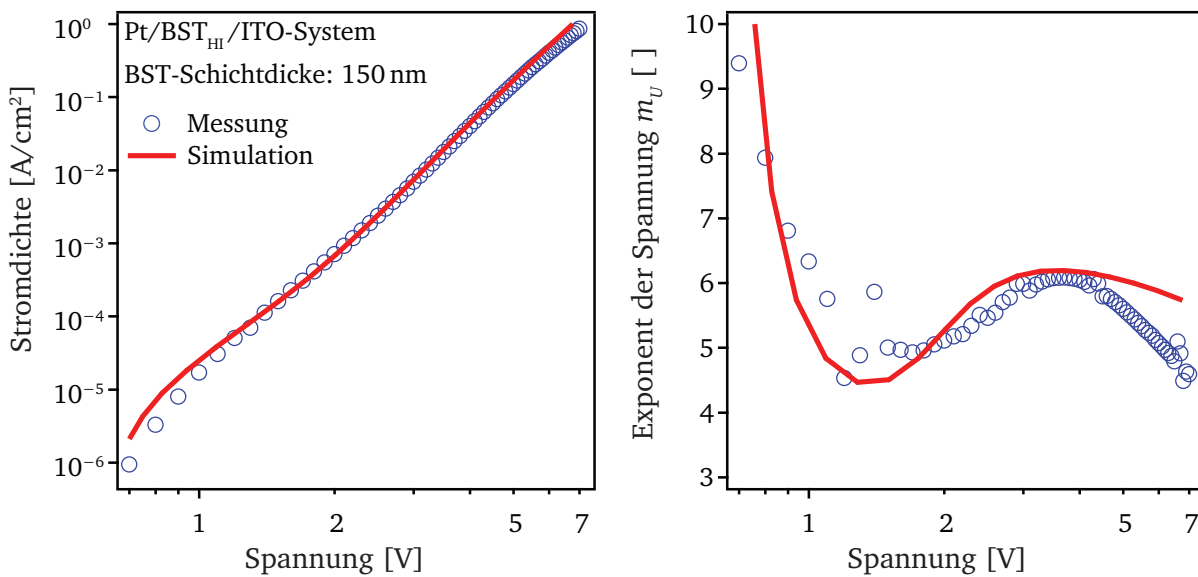


Abbildung 8.28: Vergleich der jU -Kennlinie und Auftragung von m_U von Simulation und Messung eines $\text{Pt}/\text{BST}_{\text{HI}}/\text{ITO}$ -Systems mit einer BST -Schichtdicke von 150 nm. Die Simulationsparameter sind in Tabelle 8.3 aufgelistet.

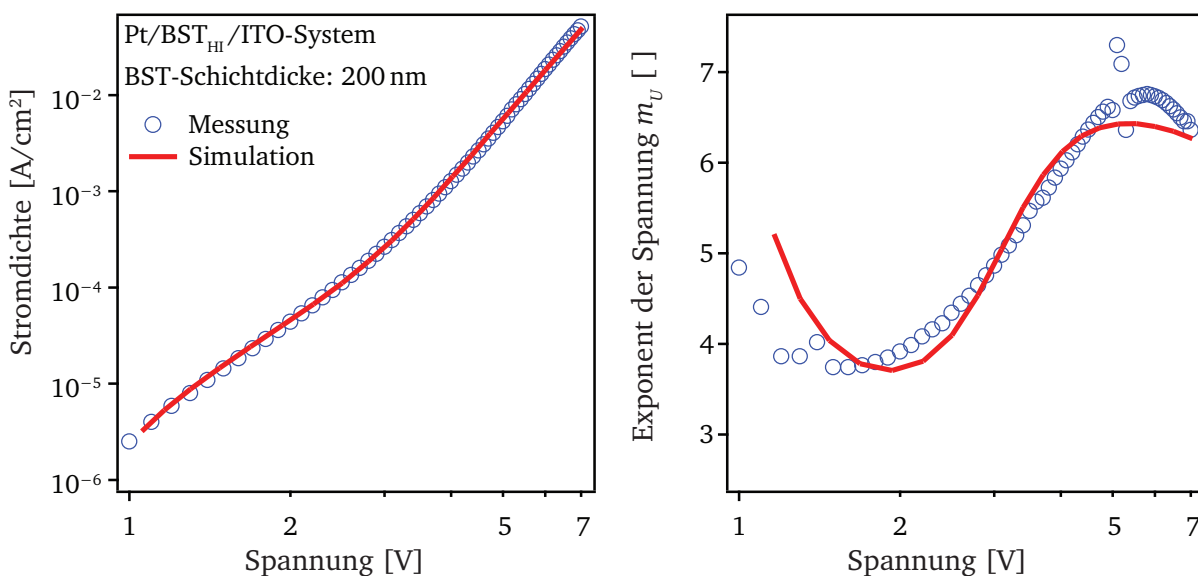


Abbildung 8.29: Vergleich der jU -Kennlinie und Auftragung von m_U von Simulation und Messung eines $\text{Pt}/\text{BST}_{\text{HI}}/\text{ITO}$ -Systems mit einer BST -Schichtdicke von 200 nm. Die Simulationsparameter sind in Tabelle 8.3 aufgelistet.

tivität der BST-Dünnschicht resultiert und keine Raumladungseffekte auftreten. Diese werden erst bei Frequenzen unterhalb von 100 kHz bedeutsam. Weiterhin wurde in Kapitel 7.3 die Bestimmung der Parameter a und b , die nach Gleichung 2-72 den Verlauf der feldabhängigen Permittivität beschreiben, vorgestellt. In diesem Zusammenhang wurde auch deutlich, dass der Verlauf von $\epsilon_r(E)$ auf dem gleichen Kontaktpunkt der Probe bestimmt werden muss wie die jU-Charakteristik, um diesen in die Simulationen einbinden zu können. Weiterhin bedeutet dies, dass die Parameter a und b aus einer Messung gegeben sind und somit nicht variiert werden. Eine Optimierung des Spannungsbereichs, bei dem die feldabhängige Permittivität dominiert (hohe Spannungen) wurde somit nicht durchgeführt.

Die feldabhängige Permittivität $\epsilon_r(E)$ bestimmt den Verlauf von m_U bei Spannungen oberhalb des Maximums. Der Vergleich von Simulation und Messung verdeutlicht, dass ausschließlich das System mit einer BST-Schichtdicke von 525 nm (Abbildung 8.31) eine ausreichende Übereinstimmung in diesem Spannungsbereich erzielt. Mit abnehmender Schichtdicke scheint diese Übereinstimmung abzunehmen. Hierbei wird deutlich, dass m_U für die Schichtdicken 150–350 nm bei den Simulationen nicht so stark abfällt, wie es bei den Messungen der Fall ist. Somit scheint bei der tatsächlichen Messung von jU-Kennlinien der Effekt durch $\epsilon_r(E)$ stärker zu sein, als dieser anhand der Ergebnisse der Impedanzmessungen bei der Simulation berücksichtigt werden kann. Daraus lässt sich schließen, dass mit sinkender Schichtdicke ein größerer Fehler bei der Messung der Kapazität und Umrechnung in die Permittivität erhalten wird. Dies scheint plausibel, wenn das Vorhandensein eines sogenannten „dead layer“ berücksichtigt wird, der sich durch eine dünne Schicht mit geringer Permittivität an den Grenzflächen zu den Elektroden auszeichnet [111–117]. Eine Berücksichtigung dieser Zwischenschicht wurde aus zeitlichen Gründen nicht durchgeführt, könnte aber in den Simulationscode implementiert werden. Hierzu wäre eine Variation der Permittivität und Schichtdicke dieser Zwischenschicht denkbar. Im Allgemeinen führt die Vernachlässigung eines „dead layer“ zu einer Unterbestimmung der eigentlichen Permittivität der BST-Dünnschicht und dies umso mehr, je geringer die Gesamtschichtdicke ausfällt. Somit kann dies die höheren Werte von m_U bei der Simulation im Vergleich zur Messung erklären. Weiterhin lässt sich durch die Zwischenschicht auch die zu geringeren BST-Schichtdicken abnehmende ungesteuerte Permittivität $\epsilon_r(E = 0)$ (siehe Tabelle 8.3) verstehen, da mit geringerer BST-Schichtdicke der Einfluss der Zwischenschicht steigt.

Für die abschließenden Simulationen wurden weiterhin tiefe Fallen miteinbezogen, wobei die Bedingung $E_{Fn} > E_{trap}$ für alle x gilt. Somit liegt das Quasi-Ferminiveau E_{Fn} immer weit oberhalb der energetischen Lage der Fallenzustandsdichte E_{trap} , und alle Fallen sind gefüllt. Daher kann die Dichte der gefangenen Ladungsträger $n_{ext,trap}$ mit der Gesamtzahl der Fallenzustände N_{trap} gleichgesetzt werden. Die exakte Position von E_{trap} sowie die Fallentemperatur T_{trap} ist dann nicht mehr relevant.

Die Dichte der gefangenen Ladungsträger $n_{ext,trap}$ wird bei den Simulationen raumladungsbegrenzter Ströme zu $n_{ext,trap} = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ bis $n_{ext,trap} = 6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ bestimmt. Hierbei sinkt $n_{ext,trap}$ mit steigender Schichtdicke kontinuierlich ab. Eine Einordnung dieser Größenordnung soll anhand des Werts $n_{ext,trap} = 4,2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ erfolgen, der den Simulationen des Systems mit einer BST-Schichtdicke von 200 nm entnommen ist. Für eine geringe Stromdichte von $j = 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ wird eine minimale Gesamtladungsträgerdichte (bei $x = d$) von $n_{ges} = 4,3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ erhalten.

Folglich sind 97% der Ladungsträger, die die Raumladung aufbauen, gefangen. Mit ansteigender Stromdichte steigt die Gesamtladungsträgerdichte auf $n_{\text{ges}} = 1,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bei $j = 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, sodass nur noch 28% der Ladungsträger gefangen sind. Hieraus resultiert das Absinken von m_U im Bereich geringer Spannungen mit ansteigender Spannung. Die simulierte Größenordnung von $n_{\text{ext,trap}}$ stimmt gut mit der von Wang anhand von j - U -Charakteristika abgeschätzten Fallendichte von $n_{\text{ext,trap}} = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ überein [143]. Hierfür wurde ein Pt/Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃:Co/STO:Nb-System betrachtet.

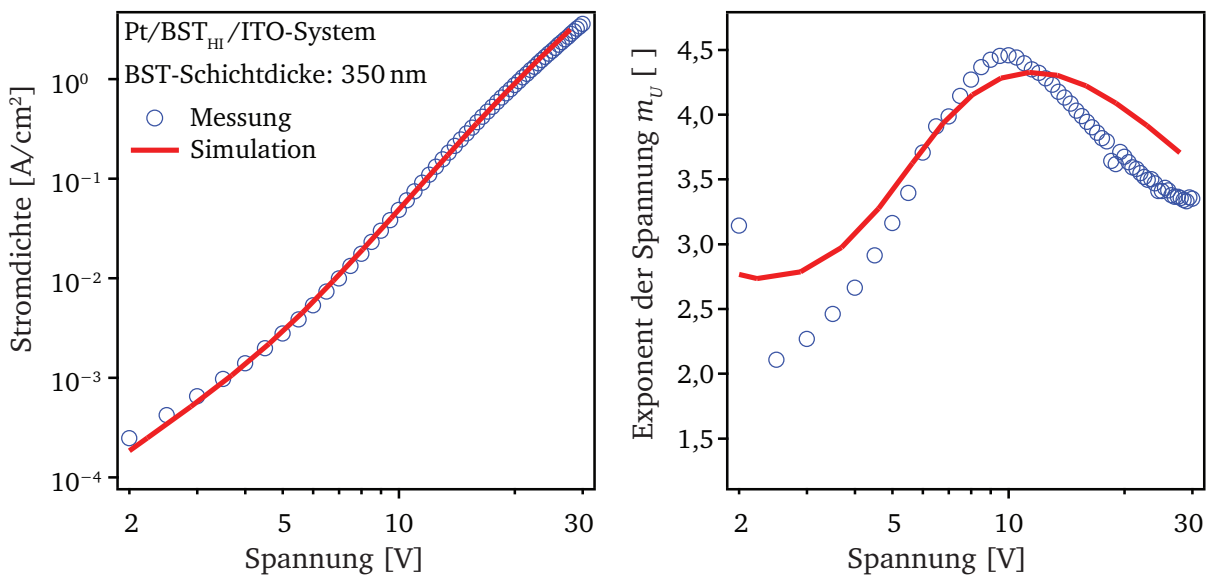


Abbildung 8.30: Vergleich der j - U -Kennlinie und Auftragung von m_U von Simulation und Messung eines Pt/BST_{HI}/ITO-Systems mit einer BST-Schichtdicke von 350 nm. Die Simulationsparameter sind in Tabelle 8.3 aufgelistet.

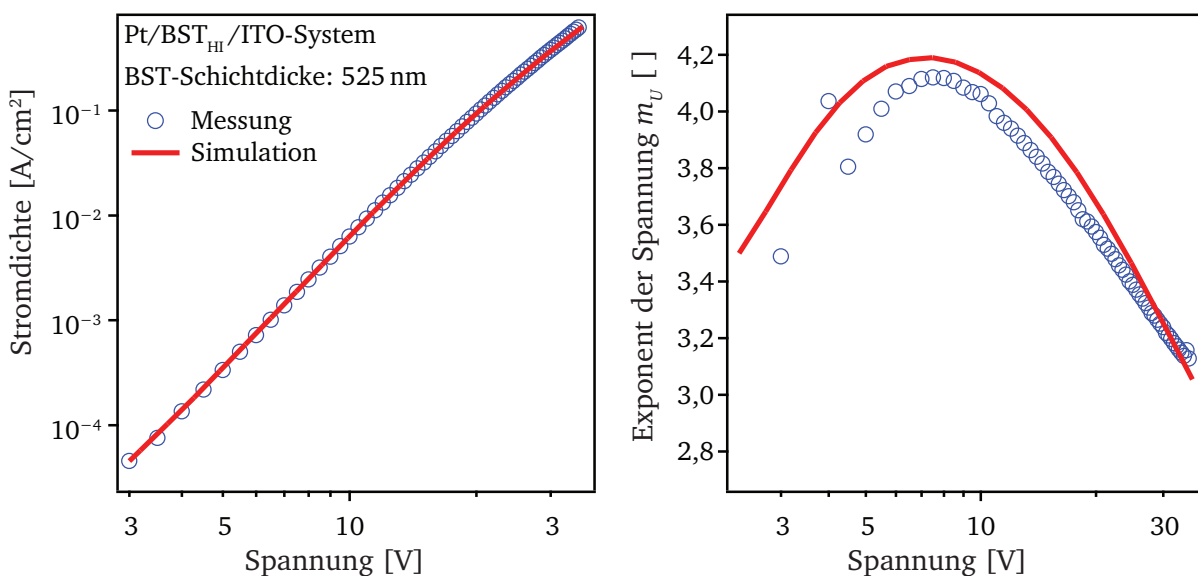


Abbildung 8.31: Vergleich der j - U -Kennlinie und Auftragung von m_U von Simulation und Messung eines Pt/BST_{HI}/ITO-Systems mit einer BST-Schichtdicke von 525 nm. Die Simulationsparameter sind in Tabelle 8.3 aufgelistet.

Abschließend sollen die Quasi-Ferminiveau-abhängige Beweglichkeit und die damit verknüpften Parameter κ , μ_{\max} und μ_{\min} diskutiert werden (siehe Gleichung 8-16). Die maximale Beweglichkeit μ_{\max} lässt sich hierbei der Beweglichkeit von Ladungsträgern im Leitungsband zuordnen. Folglich sollten diese Werte der Beweglichkeit von Ladungsträgern in BST-Einkristallen nahekommen. Für SrTiO₃-Einkristalle wird eine Beweglichkeit im Bereich von 5 cm²/Vs [128–130] und für BaTiO₃-Einkristalle im Bereich von 0,5 cm²/Vs [126, 129] angegeben. Zumindest die Werte für μ_{\max} bei BST-Schichtdicken von 150 nm und 200 nm fallen in diesen Bereich. Die Werte für eine Schichtdicke von 350 nm und 525 nm sind mit $\mu_{\max} = 0,012$ cm²/Vs bzw. $\mu_{\max} = 0,002$ cm²/Vs geringer. Diese Tendenz ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht vollständig verstanden. Jedoch wird angenommen, dass dies eng mit der Abnahme der Gewichtung der Exponentialfunktion κ mit steigender BST-Schichtdicke verbunden ist. Daher soll die Diskussion zu μ_{\max} weiter unten mit den Ausführungen zu κ wiederaufgegriffen werden.

Die minimale Beweglichkeit μ_{\min} ist ein Maß für die Beweglichkeit eines Ladungsträgers über vollständig lokalisierte Zustände. Diese Zustände sind gleichzeitig die energetisch am tiefsten liegenden „Urbach states“. Es ist davon auszugehen, dass diese Größe nur eine geringe Variation mit der Schichtdicke erfährt. Dies ist in der Tat der Fall, da μ_{\min} ohne Tendenz im Bereich von $\mu_{\min} = 7 \cdot 10^{-9}$ cm²/Vs bis $\mu_{\min} = 5 \cdot 10^{-8}$ cm²/Vs pendelt. Berichte über eine vergleichbar geringe Beweglichkeit sind in der Literatur nicht verfügbar. Dies ist allerdings nicht überraschend, da eine derart systematische numerische Simulation der jU-Charakteristik von BST-Dünnschichten noch nicht durchgeführt wurde. Es lässt sich mutmaßen, dass die bisher berichteten Werte der Beweglichkeit von BST-Dünnschichten eine Mittelung von μ_{\max} und μ_{\min} darstellen. Die Beweglichkeit ist weiterhin rein elektronisch einzustufen, da für die Beweglichkeit von Sauerstoffleerstellen in BST-Dünnschichten eine Größenordnung von $\mu \approx 2 \cdot 10^{-12}$ cm²/Vs angegeben wird [251].

Der Wert für die Gewichtung der Exponentialfunktion κ sinkt mit steigender BST-Schichtdicke von 4,4–5,0 auf 2,4 ab. Dies bedeutet, dass mit ansteigender BST-Schichtdicke die Beweglichkeit eines Ladungsträgers in Abhängigkeit des energetischen Abstands zum Leitungsbandminimum weniger stark abfällt. Dies wurde in Abbildung 8.22 dargestellt und in diesem Zusammenhang diskutiert. Hierbei wurde auch herausgestellt, dass unter Annahme einer Proportionalität von Beweglichkeit und Zustandsdichte nach Gleichung 8-12 auch eine Aussage über den energetischen Verlauf der „Urbach states“ unterhalb des Leitungsbandminimums getroffen werden kann. Mit der hier festgestellten Tendenz, dass κ mit steigender BST-Schichtdicke abfällt, könnte somit daraus abgeleitet werden, dass die Zustandsdichte mit steigender BST-Schichtdicke weniger stark mit dem Abstand vom Leitungsbandminimum absinken muss.

Die hier getroffene Aussage über den Verlauf der „Urbach states“ ist zunächst sehr spekulativ, da über den Verlauf der „Urbach states“ in BST-Dünnschichten keine Untersuchungen existieren. In diesem Zusammenhang soll vergegenwärtigt werden, dass „Urbach states“ in einer nicht weiter spezifizierten Form in SrTiO₃- [290] und BaTiO₃- [124] Einkristallen nachgewiesen wurden. Diese wurden anhand von Messungen mittels optischer Absorption abgeleitet. Vor allem Wemple argumentiert in [124], dass die Existenz von „Urbach states“ für perowskitische Systeme typisch ist. Somit ist es auch zweckmäßig, die Existenz dieser „Urbach states“ in den in dieser Arbeit betrach-

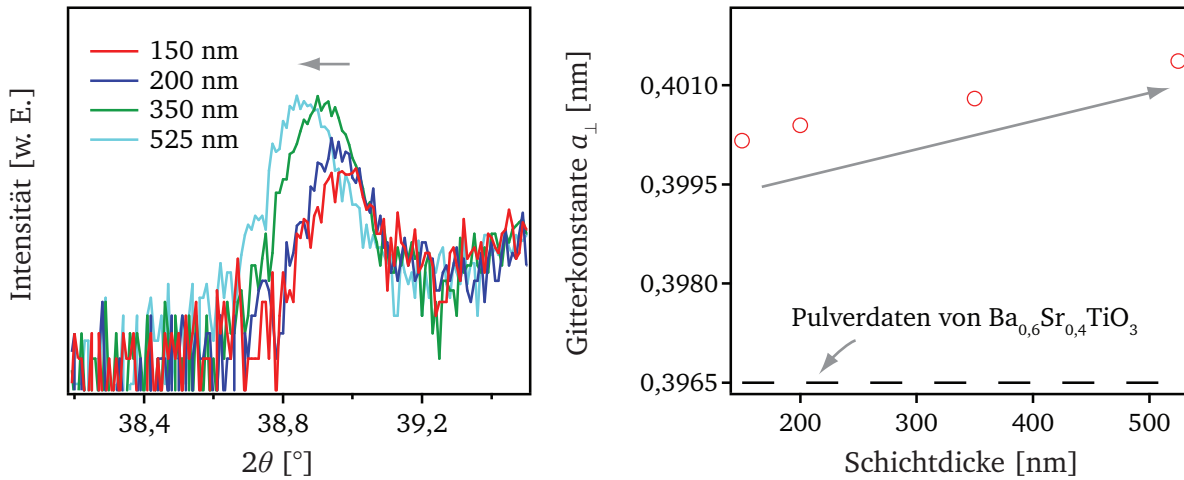


Abbildung 8.32: Links: Röntgen-Diffraktogramme von den BST_{HI} -Dünnschichten, deren jU-Charakteristika zum Abgleich mit den Simulationen von raumladungsbegrenzten Strömen genutzt wurden. Es ist ausschließlich der (111)-Reflex dargestellt. Rechts: Auftragung der aus den Röntgen-Diffraktogrammen am (111)-Reflex berechneten Gitterkonstanten a_{\perp} in Abhängigkeit der BST-Schichtdicke. Für die Berechnung liegt der Abstand der (111)-Netzebenen und die Annahme eines kubischen Gitters zu Grunde. Als Referenz ist die Gitterkonstante von $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Pulver mit 0,3965 nm angegeben (ICDD pdf file 00-034-0411).

teten BST-Dünnschichten vorauszusetzen. Es verbleibt jedoch die Fragestellung nach der Ursache für die Variation der Form der „Urbach states“ mit der Änderung der Schichtdicke. Zudem muss daran erinnert werden, dass die über numerische Simulationen getroffenen Aussagen nur für BST-Dünnschichten mit titanreicher Zusammensetzung gelten, da nur in diesem Fall die Messung von raumladungsbegrenzten Strömen durch Kontaktierung mit ITO möglich war (siehe Abschnitt 6.2.1).

Um mögliche Ursachen für die Variation der Form der „Urbach states“ zu finden, wurden die strukturellen Eigenschaften der zur Simulation herangezogenen BST-Dünnschichten untersucht. In Abbildung 8.32 links sind hierfür die Röntgen-Diffraktogramme der BST_{HI} -Dünnschichten mit BST-Schichtdicken von 150 nm, 200 nm, 350 nm und 525 nm dargestellt. Weiterhin wurde mittels Gleichung 8-19 aus dem Beugungswinkel, bei dem das Maximum des (111)-Reflexes auftritt, die Gitterkonstante a_{\perp} bestimmt. Der Zusatz \perp wurde angefügt, da diese Gitterkonstante auf Basis des Abstands der (111)-Netzebenen untereinander berechnet wurde, deren Normale senkrecht zur Oberfläche orientiert ist. Weiterhin wurde durch $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ eine kubische Perowskit-Struktur angenommen. Der Verlauf von a_{\perp} in Abhängigkeit der BST-Schichtdicke ist in Abbildung 8.32 rechts aufgetragen. Für die Berechnung von a_{\perp} wurde eine Wellenlänge der Röntgen-Strahlung von $\lambda = 0,15418$ nm angenommen.

$$a_{\perp} = \frac{\lambda \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \cdot \sin \theta} \quad (8-19)$$

Die berechneten Werte für a_{\perp} liegen alle deutlich über der aus Pulverdaten bekannten Gitterkonstanten von $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ von 0,3965 nm (ICDD pdf file 00-034-0411). Die höheren Werte sind für die hier betrachteten BST-Dünnschichten mit titanreicher Zusammensetzung üblich, da Keeble

in [291] zeigen konnte, dass eine Abweichung von der exakten Stöchiometrie jeweils in einer Expansion der c -Achsen mündet. Darüber hinaus ergibt sich als wichtige Beobachtung, dass a_{\perp} mit steigender Schichtdicke der BST-Dünnschicht stetig ansteigt. Somit zeigen diese Untersuchungen mittels Röntgenbeugung, dass mit ansteigender BST-Schichtdicke strukturelle Veränderungen innerhalb der BST-Dünnschicht auftreten müssen. Es lässt sich nun vermuten, dass diese Veränderungen eng mit einer Änderung des Verlaufs der „Urbach states“ verbunden sind, da mit einer Änderung des Gitterabstands auch eine Änderung des inversen Lokalisierungsradius α verknüpft sein sollte. Letzteres lässt sich darüber erklären, dass α , wie in Abbildung 7.10 gezeigt, in Beziehung mit dem gemittelten Abstand a_E zwischen zwei lokalisierten Zuständen steht.

Der Anstieg von a_{\perp} mit der Schichtdicke könnte weiterhin zur Absenkung der maximalen Beweglichkeit führen, wie bei den numerischen Simulationen beobachtet wurde. So ist es denkbar, dass hierdurch der Abstand zum Hüpfen zwischen zwei Zuständen zunimmt und folglich die Beweglichkeit nach Gleichung 7-4 abnimmt. In [292] konnte beispielsweise gezeigt werden, dass die Beweglichkeit in SrTiO_3 durch Anlegen einer externen mechanischen Spannung verändert werden kann. Alternativ könnte durch den Anstieg von a_{\perp} auch eine Änderung der effektiven Masse, die eigentlich als konstant angesehen wurde, aufgrund des geänderten Überlapps der Wellenfunktionen zur Absenkung von μ_{\max} führen. Diese Aussagen bleiben jedoch wie der Verlauf der „Urbach states“ sehr spekulativ und sind nur wenig belastbar, da keine experimentellen Belege hierfür vorliegen.

Die numerischen Simulationen von raumladungsbegrenzten Strömen in BST-Dünnschichten haben somit aufgezeigt, dass die Beweglichkeit der Ladungsträger als abhängig vom Quasi-Ferminiveau zu sehen ist. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Variation der Beweglichkeit eng mit der Existenz von „Urbach states“ verknüpft ist. Jedoch bestehen weiterhin offene Fragen, die vorzugsweise die Form der „Urbach states“ in BST-Dünnschichten betreffen. Deshalb wird als weiterer Schritt zur Optimierung der Simulationen eine gezielte Untersuchung des Verlaufs Leitungsbands mit geeigneten Methoden vorgeschlagen.

9 Abschließende Wertung und Ausblick

Diese Arbeit zielte darauf ab, ein Modell für den Ladungsträgertransport in BST-Dünnschichten zu erstellen, um die Beweglichkeit der Ladungsträger und die zugehörigen Einflussgrößen bestimmen zu können, da diese Beziehungen für Dünnschichten in der Literatur nicht verfügbar sind. Besonders die Tatsache, dass BST ein Isolator ist, erschwert diese Bestimmung der Beweglichkeit, die auf lange Sicht zur Minimierung des Verlusts von BST-Varaktoren beitragen soll. Hierdurch wird ein Materialparameter greifbar, der durch gezielte Abscheidebedingungen, Nachbehandlungen oder Dotierungen der Dünnschichten optimiert werden kann. Die Korrelation von Beweglichkeit und Verlust ist deutlich erkennbar anhand von BST-Dünnschichten mit erhöhter Akzeptor-Dotierung, die die Beweglichkeit sowie die Ladungsträgerdichte in BST-Dünnschichten absenkt. Hierdurch wird eine Absenkung des durch Curie-von Schweidler-Verhalten resultierenden Stromflusses ermöglicht, der den Verlust dominiert. Als Methode für die Bestimmung der Beweglichkeit wurden raumladungsbegrenzte Ströme ausgewählt, weshalb der Nachweis eines Ohm'schen Kontakts zu BST notwendig war. Während der Arbeit wurde verdeutlicht, dass eine einfache Bestimmung der Beweglichkeit mit Hilfe empirischer Gleichungen für raumladungsbegrenzte Ströme nicht möglich ist, sodass auf numerische Simulationen durch Lösen der Poisson-Gleichung zurückgegriffen werden muss. Einsichtig wird dies bereits durch die Einbeziehung der feldabhängigen Permittivität von BST in den Ladungsträgertransport.

Im Laufe der Arbeit hat sich vor allem bei der theoretischen Argumentationskette der numerischen Simulationen von raumladungsbegrenzten Strömen abgezeichnet, dass ein fundiertes Verständnis des Ladungsträgertransports in BST-Dünnschichten nur aufgebaut werden kann, wenn das Zusammenspiel verschiedener Methoden zur Charakterisierung einzelner Teilbereiche eines Pt/BST/Elektrode-Systems berücksichtigt wird. Erst durch das Zusammenfügen von Erkenntnissen aus XPS-, SIMS-, XRD-, TEM-, Strom-/Spannungs- und Impedanzmessungen konnte ein in sich konsistentes Bild des Ladungsträgertransports konstruiert werden. Der Aufbau dieser Arbeit ist in erster Linie methodenspezifisch gegliedert, weist aber auch, da die einzelnen Methoden verschiedene Teilaspekte des BST-Dünnschichtvaraktors beleuchten, eine schrittweise Vertiefung der den Ladungsträgertransport bestimmenden Zusammenhänge auf. In der folgenden Zusammenfassung wird diese Einteilung aufgehoben, und die Wertung erfolgt anhand einzelner Meilensteine, die ergebnisorientiert die Aussagen dieser Arbeit widerspiegeln. Die Basis für das Verständnis des elektrischen und dielektrischen Verhaltens nichtleitender Halbleiter-Dünnschichten wird hierbei hauptsächlich durch die Struktur, die Kontakteigenschaften zu den Elektroden, die Dotierung und Defektzustände gelegt. Darauf aufbauend können überwiegend durch Impedanzmessungen unter Berücksichtigung des gezielten Einbringens von Überschussladungsträgern innerhalb der BST-Dünnschicht die zur numerischen Simulation ausschlaggebenden Rückschlüsse auf die Zustandsdichte im Bereich des

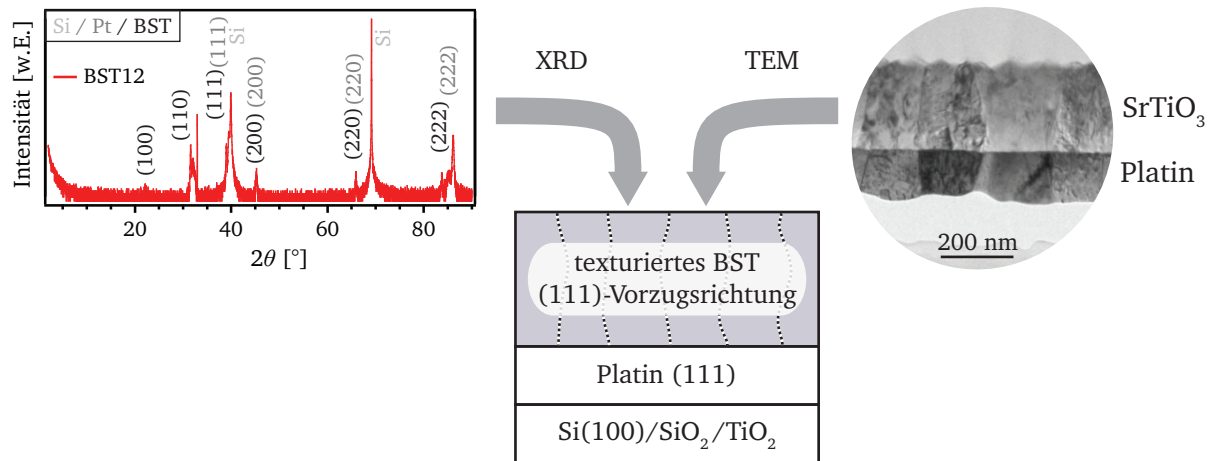


Abbildung 9.1: Zusammenfassung der Erkenntnisse dieser Arbeit zur Struktur der BST-Dünnschicht.

Leitungsbandminimums vollzogen werden. Diese Zustandsdichte bestimmt in erheblichem Maße den Transport von Elektronen in BST-Dünnschichten.

Für die Untersuchung der strukturellen Eigenschaften wurden die BST-Dünnschichten mittels Radiofrequenz Magnetron Kathodenzerstäubung auf Pt(111)-Substraten abgeschieden. Anhand von XRD-Messungen konnte gezeigt werden, dass sich hierdurch eine (111)-Vorzugsrichtung der BST-Dünnschicht ausbildet. Zudem belegen TEM-Aufnahmen [21], dass die beim Wachstumsprozess von BST auftretenden Korngrenzen ausschließlich senkrecht zur Substratoberfläche verlaufen. Somit liegen die Korngrenzen, wie in Abbildung 9.1 dargestellt, parallel zum Stromfluss und besitzen einen verschwindenden Einfluss auf die jU -Charakteristik. Dies bildet die Grundlage für die Vernachlässigung von Korngrenzen bei der numerischen Simulation des Ladungsträgertransports in BST-Dünnschichten.

Die elektrischen Kontakteigenschaften von BST mit ITO wurden mittels XPS und Strom-/Spannungsmessungen untersucht. Als BST-Dünnschichten standen zwei Stöchiometrien zur Verfügung, die sich in Bezug auf das B/A-Verhältnis unterscheiden. Es wurde verdeutlicht, dass mit Kathodenzerstäubung abgeschiedene BST-Dünnschichten eine titanreiche oder stöchiometrische Zusammensetzung aufweisen können. Die unterschiedlichen Zusammensetzungen zeigen eine eindeutig veränderte Bandanpassung zu ITO, die sich auch in den Injektionseigenschaften und somit der jU -Charakteristik widerspiegelt (siehe Abbildung 9.2). Für die titanreiche Zusammensetzung wird in Kombination mit ITO die höchste Stromdichte erreicht. Erklären lässt sich dies anhand des Versatzes von Leitungsbandminimum in BST und Fermi-niveau in ITO, der die Elektronenbarriere darstellt. Während sich für stöchiometrische BST-Dünnschichten eine Elektronenbarriere von $\varphi_B \geq 0,3$ eV ausbildet, wird für die titanreiche Zusammensetzung eine vernachlässigbar kleine Elektronenbarriere von $\varphi_B \leq 0,1$ eV bestimmt. Folglich sind nur titanreiche BST-Dünnschichten mit ITO-Kontaktierung zur Untersuchung und numerischen Simulation von raumladungsbegrenzten Strömen geeignet. Über einen Vergleich verschiedener Elektrodenmaterialien wie SnO₂:Sb, Tantal und Niob mit ITO konnte zudem gezeigt werden, dass ITO für die Injektion von Ladungsträgern in BST-Dünnschichten die besten Voraussetzungen bildet.

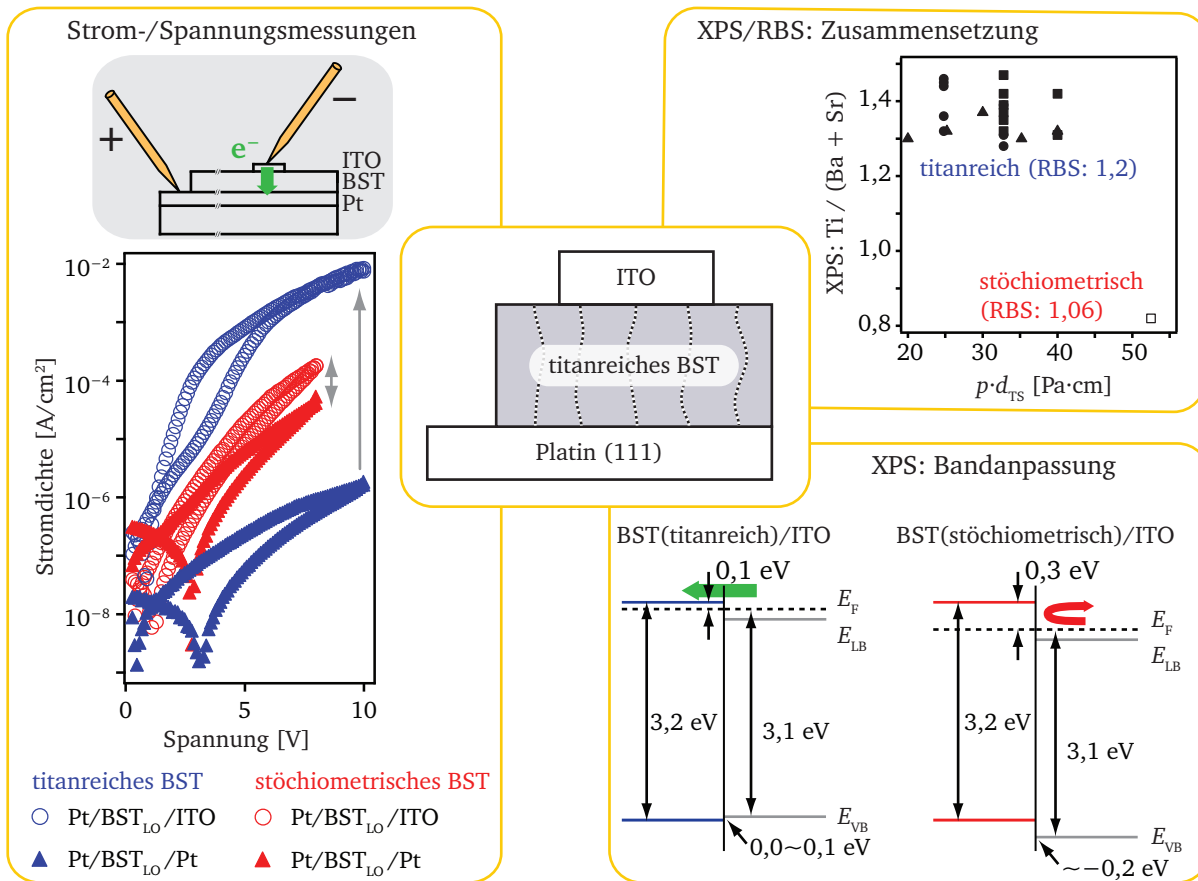


Abbildung 9.2: Zusammenfassung der Injektionseigenschaften am BST/ITO-Kontakt im Gegensatz zum sperrenden BST/Pt-Kontakt. Allein die BST-Dünnschichten mit titanreicher Zusammensetzung ermöglichen mit ITO einen Ohm'schen Kontakt, sodass ein raumladungsbegrenzter Strom beobachtet werden kann. BST_{LO} gibt hierbei eine BST-Dünnschicht mit relativ niedrigem Fermi-niveau an (zur Definition von BST_{HI}, BST_{LO} und BST:Fe siehe Abschnitt 5.1)

Die Kontaktierung von BST-Dünnschichten, die eine titanreiche Zusammensetzung aufweisen, mit einer ITO-Elektrode ist nicht die einzige Voraussetzung, um stabile raumladungsbegrenzte Ströme zu erreichen. Besonders die ungewollte Akzeptor-Dotierung der nominell undotierten BST-Targets, die mit einer Reinheit von 99,9% spezifiziert sind, beeinflusst den Stromfluss innerhalb der BST-Dünnschicht. Es wurde deutlich herausgestellt, dass eine absinkende Stromdichte und das Auftreten eines Hystereseverhaltens mit einer Zunahme der Akzeptor-Konzentration korreliert werden kann. Für diese Analyse dienten neben den Strom-/Spannungsmessungen XPS-Untersuchungen zur Bestimmung der Lage des Fermi-niveaus und SIMS-Messungen zum qualitativen Nachweis von Fremdelementen. In Kombination mit temperaturabhängigen Strom-/Spannungsmessungen, die eine vom Target unabhängige Aktivierungsenergie von 0,65–0,72 eV ergaben, konnte weiterhin das Hystereseverhalten der BST_{LO}- und BST:Fe-Dünnschichten erklärt werden. Verantwortlich für die elektrische Charakteristik dieser Schichten wurde das unterhalb der Defektzustände liegende Fermi-niveau gemacht, da die injizierten Ladungsträger in diesem Fall in freien Defektzuständen gefangen werden können. Die Identifikation dieses zeitabhängigen Prozesses führte zudem zu der Erkenntnis, dass nur BST_{HI}-Dünnschichten als Referenzmessung für die numerischen Simulationen von raumladungsbegrenzten Strömen herangezogen werden können, da hier nur Gleichgewichtsbedingungen

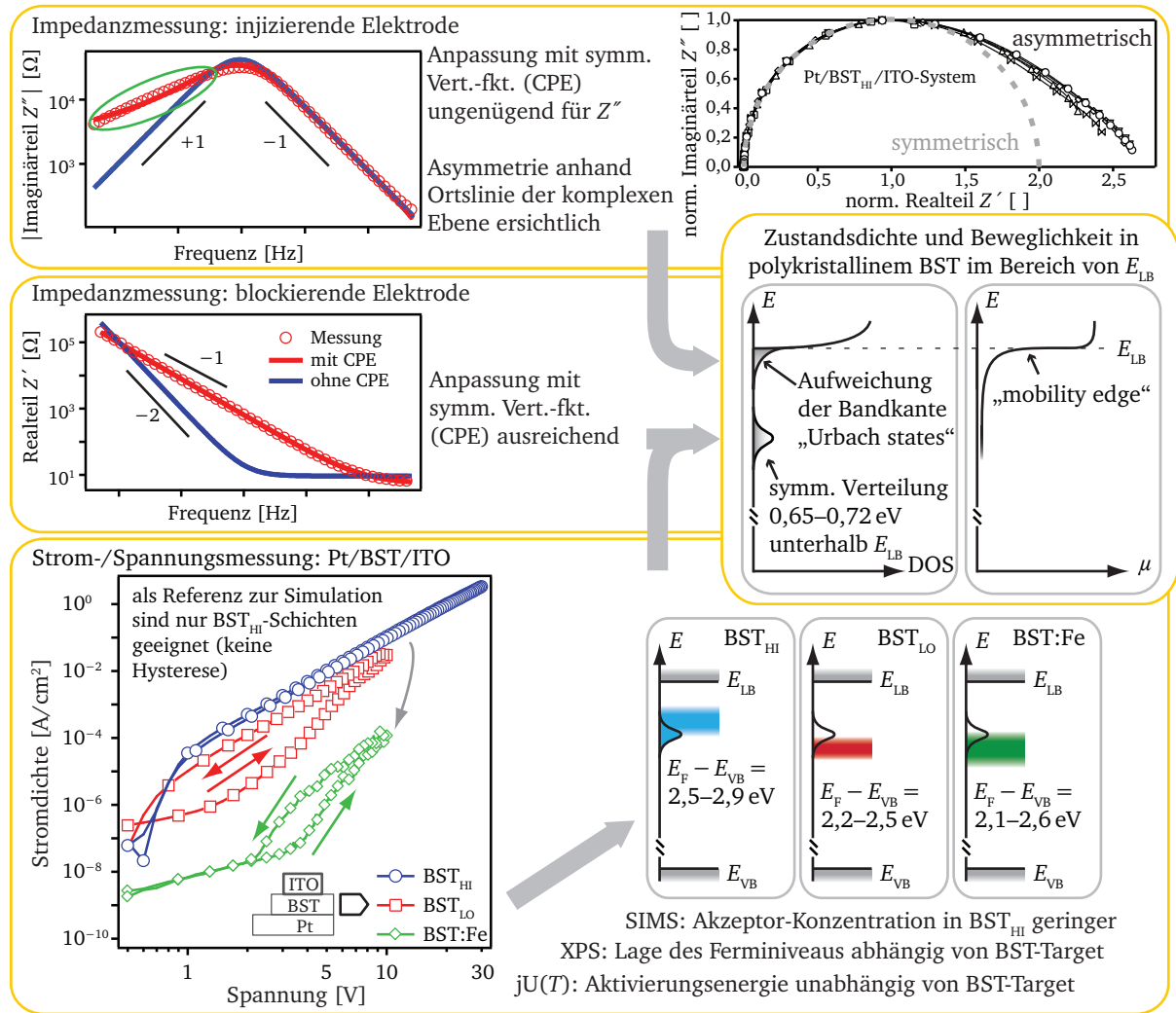


Abbildung 9.3: Zusammenfassung der Messergebnisse, die auf den Verlauf der Zustandsdichte in der Nähe des Leitungsbandminimums E_{LB} schließen lassen. Weiterhin kann hierdurch eine von der energetischen Lage eines Ladungsträgers abhängige Beweglichkeit abgeleitet werden. Den entscheidenden Hinweis hierzu lieferte der Übergang von einer symmetrischen Verteilungsfunktion (Vert.-fkt.) mit blockierender Elektrode zu einer asymmetrischen Verteilungsfunktion mit injizierender Elektrode.

berücksichtigt wurden, um die Komplexität der ohnehin aufwändigen Simulationen einzuschränken. Als Ursache für das Auftreten der Zustände im Bereich von 0,65–0,72 eV unterhalb von E_{LB} , die zu der beobachteten Aktivierungsenergie führen, wurden extrinsische und intrinsische Defektzustände diskutiert.

Neben der mittleren energetischen Lage der Defektzustände unterhalb des Leitungsbandminimums können über Impedanzmessungen (siehe Abbildung 9.3) auch Informationen über deren Verteilung erhalten werden. Hierzu dienen frequenzabhängige Messungen eines Pt/BST/Pt-Systems, bei dem durch die blockierenden Elektroden eine sehr geringe Ladungsträgerdichte innerhalb der BST-Dünnschicht erwartet werden kann. Die Anpassung der Impedanzdaten erfolgte über ein Ersatzschaltbild, das in Abbildung 7.2 rechts gezeigt und in der Auswertung ausführlich diskutiert wurde. Wesentlich hierbei ist, dass die Anpassung nur erfolgreich sein kann, wenn ein sogenanntes „constant phase element“ CPE berücksichtigt wird, welches auf der Annahme einer symmetrischen Verteilung

von Relaxationszeiten beruht. Bemerkenswert ist weiterhin, dass mit der Berücksichtigung eines CPE die Messdaten optimal angepasst werden können, sodass daraus geschlossen werden kann, dass die Defektzustände im Bereich von 0,65–0,72 eV unterhalb von E_{LB} eine symmetrische Verteilung aufweisen.

Wird jedoch im Gegensatz zum sperrenden Pt/BST/Pt-System mit Hilfe eines Pt/BST/ITO-Systems die Ladungsträgerdichte innerhalb der BST-Dünnschicht durch Ladungsträgerinjektion in Form eines raumladungsbegrenzten Stromes signifikant erhöht, dann erfolgt bei Anpassung mittels CPE keine optimale Übereinstimmung mit den Messdaten. Auffällig ist hierbei, dass die Abweichungen in Impedanz-Schreibweise vorwiegend bei Frequenzen unterhalb der Relaxationszeit auftreten und somit im Imaginärteil der Impedanz $Z''(\omega)$ beobachtet werden. Die Abweichung wird am deutlichsten, wenn die Ortslinie der Impedanz in der komplexen Ebene betrachtet wird. Für geringe Frequenzen weicht die Form stark von einem Halbkreis ab, und es bildet sich eine Gerade aus. Qualitativ lässt sich diese Modifikation der Ortslinie durch den Übergang von einer symmetrischen zu einer asymmetrischen Verteilung von Relaxationszeiten deuten. Dies erklärt weiterhin, weshalb die Anpassung mit einem CPE mit symmetrischer Verteilungsfunktion keine optimale Übereinstimmung ermöglicht.

Die Injektion von Ladungsträgern über einen Ohm'schen Kontakt und der hiermit korrelierte Anstieg der Ladungsträgerdichte geben somit einen klaren Hinweis darauf, dass die Zustandsdichte, die die Hüpf-Prozesse der Ladungsträger in BST-Dünnschichten beeinflusst, asymmetrisch sein muss. Als Fortschritt dieser Arbeit kann hierbei gesehen werden, dass eine Methode – Kontaktierung von BST mit ITO – gefunden wurde, die es ermöglicht, die Zustände, die die Asymmetrie ausmachen, zu besetzen, um deren Einfluss auf den Stromtransport zu erproben. Diese zu Beginn dieser Arbeit formulierte Absicht, die elektrischen und dielektrischen Eigenschaften von BST-Variablen in Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte zu untersuchen, führte schließlich auf die Feststellung, dass „Urbach states“ unterhalb des Leitungsbandminimums vorliegen müssen. Somit kann allein schon die Betrachtung der Impedanzmessungen, die eine starke Änderung im elektrischen Verhalten verdeutlichen und eine Erweiterung der theoretischen Beschreibung des Ladungsträgertransports um „Urbach states“ unumgänglich machen, als Fortschritt gewertet werden. Zentral verdeutlicht wurde dies mit Abbildung 7.11, die den schematischen Verlauf des Quasi-Ferminiveaus innerhalb der BST-Dünnschicht in Abhängigkeit des Elektrodenmaterials beschreibt. Mit Platin-Kontaktierung wird ausschließlich die symmetrische Verteilung der Zustände um 0,65–0,72 eV unterhalb des Leitungsbandminimums durchlaufen, während mit ITO-Kontaktierung auch die asymmetrisch verteilten „Urbach states“ direkt unterhalb des Leitungsbandminimums in den Ladungsträgertransport miteinbezogen werden.

Die Einbindung von „Urbach states“ wirkt sich wie folgt auf den Ladungsträgertransport aus: je höher die Ladungsträgerdichte, desto geringer ist der inverse Lokalisierungsradius der besetzten Zustände und desto höher ist die Beweglichkeit. Somit liegt in BST-Dünnschichten eine von der Ladungsträgerdichte abhängige Hüpf-Wahrscheinlichkeit der Ladungsträger vor. Ausgedrückt wird dies durch eine von der Ladungsträgerdichte abhängige Beweglichkeit oder analog durch eine Abhängigkeit vom Quasi-Ferminiveau. Da letztere Beschreibung für die Lösung der Differentialgleichungen zur numerischen Simulation formal günstiger ist, wird vorwiegend von einer Quasi-Ferminiveau-

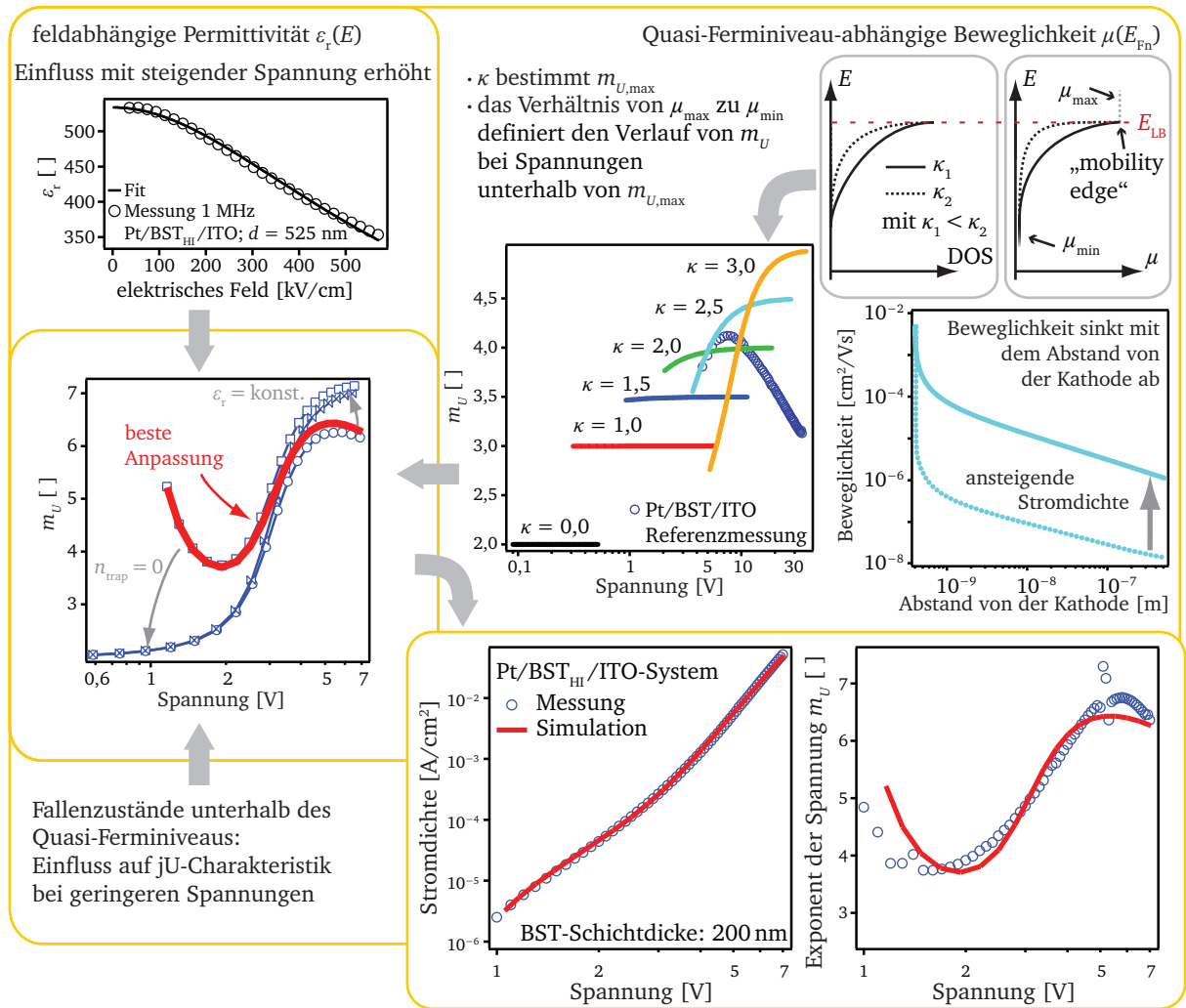


Abbildung 9.4: Zusammenfassung der numerischen Simulationen von raumladungsbegrenzten Strömen in BST-Dünnschichten.

abhängigen Beweglichkeit gesprochen. In Kapitel 7 zur Impedanzmessung wurde weiterhin verdeutlicht, dass die „Urbach states“ sich positiv auf den Qualitätsfaktor von BST-Varaktoren auswirken, da diese die Beweglichkeit senken und somit den Stromfluss reduzieren, der die Verluste bewirkt. Es scheint daher keine Notwendigkeit zu bestehen, diese Zustände zu verhindern.

In Bezug auf die numerischen Simulationen stellte sich die Berücksichtigung einer Quasi-Ferminiveau-abhängigen Beweglichkeit als richtungweisend heraus, da nur mit deren Einbindung die gemessenen jU -Charakteristika von Pt/BST/ITO-Systemen mit einer zufriedenstellenden Übereinstimmung simuliert werden konnten. Für den Nachweis, ob einzelne Prozesse zu einer besseren Übereinstimmung mit den Referenzmessungen tauglich sind, wurde zudem erstmalig die Auftragsweise des in dieser Arbeit eingeführten Exponenten der Spannung m_U in Abhängigkeit der Spannung U genutzt. Die Entwicklung von m_U mit der Spannung ist für BST-Dünnschichten durch ein Minimum, welches von einem Maximum gefolgt wird, charakterisiert. Die Auswirkungen aller in dieser Arbeit diskutierten Prozesse auf m_U sind in Tabelle 8.2 gegenübergestellt, weshalb hier nur die ausschlaggebenden Mechanismen genannt werden. Der durch m_U erreichte Maximalwert wird durch den Gewichtungsfaktor κ bestimmt, der zur Beschreibung der Quasi-Ferminiveau-abhängigen

Beweglichkeit eingeführt wurde. Über die Fallendichte wird das Absinken von m_U im Bereich geringer Spannungen definiert, während der folgende Anstieg von m_U abhängig vom Verhältnis von μ_{\max} zu μ_{\min} ist. Das erneute Absinken von m_U im Bereich hoher Spannungen wird durch den Einfluss der feldabhängigen Permittivität ϵ_r von BST bestimmt. Der tatsächlich gemessene Exponent der Spannung m_U ist in jeder Situation größer als der durch ideale raumladungsbegrenzte Ströme vorgegebene Wert von 2. Dies ist wiederum der Tatsache geschuldet, dass sich ein Ladungsträger schneller bewegen kann, wenn sich viele weitere Ladungsträger in dessen Nähe befinden.

Abschließend kann festgestellt werden, dass mit der Impedanzspektroskopie und den numerischen Simulationen zwei unabhängige Methoden zu derselben Erkenntnis gelangen: dass nämlich die Annahme von „Urbach states“ die Voraussetzung dafür bildet, eine vollständige Theorie des Ladungsträgertransports in BST-Dünnschichten aufzustellen, die sowohl die elektrischen als auch die dielektrischen Eigenschaften beschreiben kann. Es gibt keine Anhaltspunkte dafür, dass die in dieser Arbeit getroffenen Annahmen – allen voran der Einfluss von „Urbach states“ auf den Ladungsträgertransport – unhaltbar sind. Jedoch gibt es im Hinblick auf die Übereinstimmung von Messung und Simulation weiteren Optimierungsbedarf. Hierzu zählt die genaue quantitative Beschreibung der feldabhängigen Permittivität, die Einbindung der Diffusion der Ladungsträger und die Bestimmung des genauen Verlaufs der „Urbach states“. Es wäre auch denkbar, eine Kombination aller m_U -erhöhenden Prozesse – einer Fallenverteilung mit $E_{Fn} < E_{trap}$, einer feldabhängigen Beweglichkeit und einer Quasi-Ferminiveau-abhängigen Beweglichkeit – zur numerischen Simulation zu nutzen.

Die Gültigkeit des bestimmten Verlaufs der feldabhängigen Permittivität von Pt/BST/ITO-Systemen ist hingegen keineswegs eindeutig belegt. Es gilt zwar, dass die bestimmte Kapazität, die zur Berechnung der Permittivität genutzt wurde, rein durch die dielektrischen Eigenschaften der BST-Dünnschicht und nicht durch Raumladungseffekte beeinflusst ist. Allerdings wurde von einer räumlich homogen verteilten Schichteigenschaft (Kapazität) auf eine lokale Eigenschaft (Permittivität) geschlossen, wobei Effekte wie ein „dead layer“ vernachlässigt wurden. Dass durch diese Vernachlässigung ein nicht unbedeutender Fehler resultiert, wird daraus deutlich, dass mit abnehmender Schichtdicke die Übereinstimmung von Simulation und Messung im Bereich hoher Spannungen absinkt, bei denen ϵ_r die jU-Charakteristik dominiert. Diesbezüglich könnten beispielsweise Messungen an epitaktischen Dünnschichten wie SrTiO₃:Nb/SrTiO₃ Abhilfe schaffen.

Einen weiteren Aspekt zur Optimierung der numerischen Simulationen bildet die Einbindung der Diffusion. Hierzu sollte, wie in dieser Arbeit diskutiert, der Lösungsansatz der Differentialgleichungen zur Simulation auf ein Randwertproblem erweitert werden. Jedoch müsste zunächst ein tieferes Einarbeiten in die Funktionsweise des „solver“ bvp4c erfolgen, um die Problematik, die zur Singularität der Jacobi-Matrix führt, besser zu verstehen und geeignete Maßnahmen zu entwickeln, diese zu umgehen.

Zur experimentellen Untersuchung der „Urbach states“ ist eine spektroskopische Methode notwendig, die sensitiv auf unbesetzte Zustände im Bereich des Leitungsbandminimums E_{LB} wirkt. Vorge schlagen wird hierfür die photothermische Ablenkungsspektroskopie PDS¹, die beispielsweise zur

¹ engl.: Photothermal deflection spectroscopy

Untersuchung von elektronischen Defekten in amorphem Silizium [293], organischen Halbleitern [294] und perowskitischen Solarzellen [295] genutzt wird. Über diese Methode kann der Verlauf der „Urbach states“ sowie die Urbach-Energie, die ein Maß für die Ausdehnung der Zustandsdichte ist, bestimmt werden.

Weiterhin könnte eine Verbesserung der Anpassung der Impedanzmessungen mit asymmetrischer Verteilungsfunktion den Informationsgehalt erhöhen. Hierbei sollte es möglich sein, über geeignete Modelle anhand einer frequenzabhängigen Impedanzmessung die Verteilungsfunktion der Aktivierungsenergien zu berechnen, welche bei optimaler Übereinstimmung von Theorie und Experiment den Verlauf der Zustandsdichte im Bereich des Leitungsbandminimums abbilden sollte.

Zuletzt soll noch auf die numerische Simulation des raumladungsbegrenzten Stromes in Abhängigkeit von der Temperatur eingegangen werden. Entsprechende Messungen wie in den Abbildungen 6.12 und 6.13 zeigen eine starke Abhängigkeit des Verlaufs von m_U von der Temperatur. Es wird beobachtet, dass mit ansteigender Temperatur m_U absinkt und das Maximum von m_U zu höheren Spannungen verschiebt. Hierbei ist es denkbar, dass durch die Erhöhung der Temperatur die minimale Beweglichkeit μ_{\min} erhöht wird, da nach Gleichung 7-4 die Hüpf-Wahrscheinlichkeit von Ladungsträgern ν über die Energiebarriere E_A thermisch aktiviert wird. Die Beweglichkeit im Leitungsband μ_{\max} sollte durch Streuung nur unwesentlich beeinflusst werden, weshalb erwartet werden kann, dass mit ansteigender Temperatur das Verhältnis von μ_{\max} zu μ_{\min} vermindert wird. Da gezeigt werden konnte, dass m_U bei Absinken dieses Verhältnisses ebenfalls absinkt, kann folglich bereits vorläufig aus diesen Überlegungen die Abschwächung von m_U mit steigender Temperatur erklärt werden. Die für die numerischen Simulationen notwendigen temperaturabhängigen Strom-/Spannungs- und Impedanzmessungen wurden durchgeführt. Da jedoch zunächst die Theorie des raumladungsbegrenzten Stromes bei konstanter Temperatur auf gesunde Fundamente gestellt werden musste, war es im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich, die notwendigen Simulationen durchzuführen, um die hier aufgestellte Hypothese zu bestätigen.



Literaturverzeichnis

- [1] M. Hilbert und P. López. The World's Technological Capacity to Store, Communicate, and Compute Information. *Science* 332 (6025): S. 60–65, 2011.
- [2] R. D. Richtmyer. Dielectric Resonators. *Journal of Applied Physics* 10 (6): S. 391–398, 1939.
- [3] S. B. Cohn. Microwave Bandpass Filters Containing High-Q Dielectric Resonators. *Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on* 16 (4): S. 218–227, 1968.
- [4] D. J. Masse, R. A. Pucel, D. W. Readey, E. A. Maguire und C. P. Hartwig. A new low-loss high-k temperature-compensated dielectric for microwave applications. *Proceedings of the IEEE* 59 (11): S. 1628–1629, 1971.
- [5] T. Sebastian. Dielectric Materials for Wireless Communication. Elsevier Science & Technology Books, 2008.
- [6] A. K. Tagantsev, V. O. Sherman, K. F. Astafiev, J. Venkatesh und N. Setter. Ferroelectric Materials for Microwave Tunable Applications. *Journal of Electroceramics* 11: S. 5–66, 2003.
- [7] A. B. Kozyrev, O. I. Soldatenkov, T. B. Samoilova, A. V. Ivanov, C. H. Mueller, T. V. Rivkin und G. A. Koepf. Response time and power handling capability of tunable microwave devices using ferroelectric films. *Integrated Ferroelectrics* 22 (1-4): S. 329–340, 1998.
- [8] Y. K. Bekali und M. Essaaidi. Compact reconfigurable dual frequency microstrip patch antenna for 3G and 4G mobile communication technologies. *Microwave and Optical Technology Letters* 55 (7): S. 1622–1626, 2013.
- [9] Y. Li, W. Li und Q. Ye. A reconfigurable wide slot antenna integrated with sirs for UWB/multiband communication applications. *Microwave and Optical Technology Letters* 55 (1): S. 52–55, 2013.
- [10] X. Wang, P. Bao, T. J. Jackson und M. J. Lancaster. Tunable microwave filters based on discrete ferroelectric and semiconductor varactors. *Microwaves, Antennas & Propagation, IET* 5 (7): S. 776–782, 2011.
- [11] M. Schumacher, G. W. Dietz und R. Waser. Dielectric relaxation of perovskite-type oxide thin films. *Integrated Ferroelectrics* 10 (1-4): S. 231–245, 1995.
- [12] P. Bao, T. J. Jackson, X. Wang und M. J. Lancaster. Barium strontium titanate thin film varactors for room-temperature microwave device applications. *Journal of Physics D: Applied Physics* 41 (6): S. 063 001, 2008.
- [13] L. B. Kong, S. Li, T. S. Zhang, J. W. Zhai, F. Y. C. Boey und J. Ma. Electrically tunable dielectric materials and strategies to improve their performances. *Progress in Materials Science* 55 (8): S. 840–893, 2010.

-
- [14] P. Wang und C. K. Ong. A novel microwave ferroelectric varactor with hybrid coplanar and parallel plate structure. *Journal of Physics D: Applied Physics* 42 (19): S. 195 107 (3 pp.)–195 107 (3 pp.), 2009.
- [15] R. Schafranek. Kathodenzerstäubte (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten für steuerbare Mikrowellenkomponenten Material-, Bauteil- und Grenzflächeneigenschaften. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2009.
- [16] S. Li. Grenzflächenmodifizierung kathodenzerstäubter (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten. Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2011.
- [17] A. Bünting. Ladungsträgerinjektion in Bariumstrontiumtitanat mit Hilfe dünner Zinnoxid Injektionsschichten. Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2011.
- [18] M. Cardona. Optical Properties and Band Structure of SrTiO₃ and BaTiO₃. *Physical Review* 140 (2A): S. A651–A655, 1965.
- [19] A. Schwöbel. Dünnschichttransistoren auf Basis von (Ba,Sr)TiO₃. Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2011.
- [20] T. Pohl. Herstellung und Charakterisierung von Eisen dotierten BST-Dünnschichten. Bachelorarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2013.
- [21] K. Rachut. Unveröffentlichte Ergebnisse. 2013.
- [22] D. Meschede und H. Vogel (Herausgeber). Gerthsen Physik. 24. Auflage. Springer, Heidelberg Dordrecht London New York, 2010.
- [23] R. Waser (Herausgeber). Nanoelectronics and Information Technology: Advanced Electronic Materials and Novel Devices. WILEY-VCH, Weinheim, 2003.
- [24] K. M. Rabe, C. H. Ahn, J.-M. Triscone, C. E. Ascheron und W. Skolaut (Herausgeber). Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [25] A. S. Sonin, B. A. Strukow und G. Schmidt (Herausgeber). Einführung in die Ferroelektrizität, *Wissenschaftliche Taschenbücher*, Band 140. Akademie-Verlag, Berlin, 1974.
- [26] W. Borchardt-Ott. Kristallographie: Eine Einführung für Naturwissenschaftler. 7. Auflage. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2009.
- [27] F. Jona und G. Shirane. Ferroelectric Crystals. Dover Publications, Incorporated, 1993.
- [28] J. Valasek. Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt. *Physical Review* 17 (4): S. 475–481, 1921.
- [29] M. E. Lines und A. M. Glass. Principles and applications of ferroelectrics and related materials. Principles and applications of ferroelectrics and related materials, 1977. Times Cited: 0.
- [30] A. A. Levin, S. P. Dolin und T. Y. Mikhailova. Quantum chemistry of hydrogen-bonded materials. Ferroelectrics and antiferroelectrics. *Russian Journal of General Chemistry* 78 (4): S. 833–845, 2008.

-
- [31] S. Gevorgian. *Ferroelectrics in Microwave Devices, Circuits and Systems*. Springer, 2009.
- [32] M. Dawber, K. M. Rabe und J. F. Scott. Physics of thin-film ferroelectric oxides. *Reviews of Modern Physics* 77 (4): S. 1083–1130, 2005.
- [33] H. Ibach und H. Lüth. *Festkörperphysik Einführung in die Grundlagen*. 7. Auflage. Springer, Berlin Heidelberg, 2009.
- [34] E. Barsoukov und J. R. Macdonald (Herausgeber). *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications*. 2. Auflage. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005.
- [35] R. d. L. Kronig. On the theory of dispersion of X-rays. *Journal of the Optical Society of America* 12 (6): S. 547–556, 1926.
- [36] H. A. Kramers. La diffusion de la lumière par les atomes. S. 545–557. Nicola Zanichelli, Bologna, 1927.
- [37] B. A. Boukamp. Practical Application of the Kramers-Kronig Transformation on Impedance Measurements in Solid-State Electrochemistry. *Solid State Ionics* 62 (1-2): S. 131–141, 1993.
- [38] S. Hunklinger und C. Kittel (Herausgeber). *Einführung in die Festkörperphysik*. 14. Auflage. Oldenbourg Verlag München Wien, 2006.
- [39] A. Moliton. *Applied Electromagnetism and Materials*. Springer, New York, 2007.
- [40] E. R. von Schweidler. Studien über die Anomalien im Verhalten der Dielektrika. *Annalen der Physik* 329 (14): S. 711–770, 1907.
- [41] O. G. Vendik, S. P. Zubko und M. A. Nikol'ski. Microwave loss-factor of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ as a function of temperature, biasing field, barium concentration, and frequency. *Journal of Applied Physics* 92 (12): S. 7448–7452, 2002.
- [42] V. L. Gurevich und A. K. Tagantsev. Intrinsic dielectric loss in crystals. *Advances in Physics* 40 (6): S. 719–767, 1991.
- [43] K. F. Astafiev, A. K. Tagantsev und N. Setter. Quasi-Debye microwave loss as an intrinsic limitation of microwave performance of tunable components based on SrTiO_3 and $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ferroelectrics. *Journal of Applied Physics* 97 (1): S. 014 106, 2005.
- [44] K. W. Wagner. Erklärung der dielektrischen Nachwirkungsvorgänge auf Grund Maxwellscher Vorstellungen. *Archiv für Elektrotechnik* 2 (9): S. 371–387, 1914.
- [45] K. S. Cole und R. H. Cole. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. *The Journal of Chemical Physics* 9 (4): S. 341–351, 1941.
- [46] J.-B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pébère und B. Tribollet. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* 51 (8-9): S. 1473–1479, 2006.
- [47] G. W. Bak und A. K. Jonscher. Low-frequency dispersion in hopping electronic systems. *Journal of Materials Science* 34 (22): S. 5505–5508, 1999.

-
- [48] G. A. Samara. The relaxational properties of compositionally disordered ABO_3 perovskites. *Journal of Physics-Condensed Matter* 15 (9): S. R367–R411, 2003.
- [49] J. R. Macdonald. Impedance spectroscopy. *Annals of Biomedical Engineering* 20 (3): S. 289–305, 1992.
- [50] J. R. Macdonald. Comparison of the universal dynamic response power-law fitting model for conducting systems with superior alternative models. *Solid State Ionics* 133 (1-2): S. 79–97, 2000.
- [51] J. R. Macdonald. Comparison and evaluation of several models for fitting the frequency response of dispersive systems. *The Journal of Chemical Physics* 118 (7): S. 3258–3267, 2003.
- [52] D. W. Davidson und R. H. Cole. Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and n-Propanol. *The Journal of Chemical Physics* 19 (12): S. 1484–1490, 1951.
- [53] J. R. Macdonald und L. D. P. Jr. A flexible procedure for analyzing impedance spectroscopy results: Description and illustrations. *Solid State Ionics* 24 (1): S. 61–79, 1987.
- [54] A. K. Jonscher. A new understanding of the dielectric relaxation of solids. *Journal of Materials Science* 16 (8): S. 2037–2060, 1981.
- [55] S. Havriliak und S. Negami. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. *Polymer* 8 (0): S. 161–210, 1967.
- [56] E. Warburg. Über das Verhalten sogenannter unpolarisierbarer Elektroden gegen Wechselstrom. *Ann. Phys. Chem.* 67: S. 493–499, 1899.
- [57] G. Williams und D. C. Watts. Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function. *Transactions of the Faraday Society* 66 (0): S. 80–85, 1970.
- [58] T. C. Guo und W. W. Guo. A transient-state theory of dielectric relaxation and the Curie-von Schweidler law. *Journal of Physics C: Solid State Physics* 16 (10): S. 1955, 1983.
- [59] J. C. Wang und J. B. Bates. Non-Debye dielectric response and distribution of activation energies. *Solid State Ionics* 50 (1-2): S. 75–86, 1992.
- [60] J. R. Macdonald. Frequency response of unified dielectric and conductive systems involving an exponential distribution of activation energies. *Journal of Applied Physics* 58 (5): S. 1955–1970, 1985.
- [61] A. K. Jonscher. Dielectric relaxation in solids. *Journal of Physics D: Applied Physics* 32 (14): S. R57, 1999.
- [62] S. K. Streiffer, C. Basceri, A. I. Kingon, S. Lipa, S. Bilodeau, R. Carl und P. C. V. Buskirk. Dielectric behavior of CVD $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ thin films on Pt/Si. *Metal-Organic Chemical Vapor Deposition of Electronic Ceramics II Symposium* S. 219–224 224, 1996.
- [63] M. Schumacher und R. Waser. Curie - Von Schweidler behaviour observed in ferroelectric thin films and comparison to superparaelectric thin film materials. *Integrated Ferroelectrics* 22 (1-4): S. 109–121, 1998.

-
- [64] A. K. Jonscher. Limiting losses in dielectrics. *Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on* 8 (3): S. 345–351, 2001.
- [65] A. West, D. Sinclair und N. Hirose. Characterization of Electrical Materials, Especially Ferroelectrics, by Impedance Spectroscopy. *Journal of Electroceramics* 1 (1): S. 65–71, 1997.
- [66] N. Maso, X. Yue, T. Goto und A. R. West. Frequency-dependent electrical properties of ferroelectric BaTi₂O₅ single crystal. *Journal of Applied Physics* 109 (2): S. 024 107, 2011.
- [67] R. L. Hurt und J. R. Macdonald. Distributed circuit elements in impedance spectroscopy - a unified treatment of conductive and dielectric systems. *Solid State Ionics* 20 (2): S. 111–124, 1986.
- [68] J. R. Macdonald. New aspects of some small-signal ac frequency-response functions. *Solid State Ionics* 15 (2): S. 159–161, 1985.
- [69] J. R. Macdonald und J. C. Wang. The response of systems with exponential-distributions of activation-energies for 2 classes of material temperature behavior. *Solid State Ionics* 60 (4): S. 319–333, 1993.
- [70] A. K. Jonscher und A. Isnin. Trans-universal dielectric response. S. 125–128 vol.1. IEEE, 1996.
- [71] A. K. Jonscher. Low-loss dielectrics. *Journal of Materials Science* 34 (13): S. 3071–3082, 1999.
- [72] F. D. Morrison, D. J. Jung und J. F. Scott. Constant-phase-element (CPE) modeling of ferroelectric random-access memory lead zirconate-titanate (PZT) capacitors. *Journal of Applied Physics* 101 (9): S. 094 112, 2007.
- [73] J. R. Macdonald. Note on the parameterization of the constant-phase admittance element. *Solid State Ionics* 13 (2): S. 147–149, 1984.
- [74] A. F. Holleman, E. Wiberg und N. Wiberg (Herausgeber). Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 102. Auflage. Walter de Gruyter Berlin New York, 2007.
- [75] C. E. Mortimer und U. Müller (Herausgeber). Chemie: Das Basiswissen der Chemie. 8. Auflage. Thieme, 2003.
- [76] W. Martienssen und H. Warlimont (Herausgeber). Handbook of Condensed Matter and Materials Data. Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- [77] W. D. J. Callister (Herausgeber). Materials Science and Engineering: An Introduction. 7. Auflage. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2007.
- [78] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin. Solid State Physics. Saunders College, Hartcourt College, Philadelphia, 1976.
- [79] H. L. Skriver und N. M. Rosengaard. Surface energy and work function of elemental metals. *Physical Review B* 46 (11): S. 7157–7168, 1992.
- [80] R. Schafranek, S. Payan, M. Maglione und A. Klein. Barrier heights at (Ba,Sr)TiO₃/Pt interfaces studied by photoemission. *Physical Review B* 77: S. 195 310, 2008.

-
- [81] H. N. Al-Shareef, K. D. Gifford, S. H. Rou, P. D. Hren, O. Auciello und A. I. Kingon. Electrodes for ferroelectric thin films. *Integrated Ferroelectrics* 3 (4): S. 321–332, 1993.
- [82] P. D. Hren, S. H. Rou, H. N. Al-Shareef, M. S. Ameen, O. Auciello und A. I. Kingon. Bottom electrodes for integrated Pb(Zr,Ti)O₃ films. *Integrated Ferroelectrics* 2 (1-4): S. 311–325, 1992.
- [83] M. Marezio. Refinement of the crystal structure of In₂O₃ at two wavelengths. *Acta Crystallographica* 20 (6): S. 723–728, 1966.
- [84] A. Bourlange, D. J. Payne, R. M. J. Jacobs, R. G. Egdell, J. S. Foord, A. Schertel, P. J. Dobson und J. L. Hutchison. Growth of Microscale In₂O₃ Islands on Y-Stabilized Zirconia(100) by Molecular Beam Epitaxy. *Chemistry of Materials* 20 (14): S. 4551–4553, 2008.
- [85] A. Walsh, J. L. F. Da Silva, S.-H. Wei, C. Körber, A. Klein, L. F. J. Piper, A. DeMasi, K. E. Smith, G. Panaccione, P. Torelli, D. J. Payne, A. Bourlange und R. G. Egdell. The nature of the bandgap in In₂O₃ revealed by first-principles calculations and X-ray spectroscopy. *Physical Review Letters* 100: S. 167 402, 2008.
- [86] E. H. Morales, Y. He, M. Vinnichenko, B. Delley und U. Diebold. Surface structure of Sn-doped In₂O₃ (111) thin films by STM. *New Journal of Physics* 10 (12): S. 125 030, 2008.
- [87] G. Frank und H. Köstlin. Electrical properties and defect model of tin-doped indium oxide layers. *Applied Physics A* 27 (4): S. 197–206, 1982.
- [88] C. Körber, V. Krishnakumar, A. Klein, G. Panaccione, P. Torelli, A. Walsh, J. L. F. Da Silva, S.-H. Wei, R. G. Egdell und D. J. Payne. A study of the electronic structure of In₂O₃ and Sn-doped In₂O₃ by hard x-ray photoemission spectroscopy. *Physical Review B* 81: S. 165 207, 2010.
- [89] A. Klein, C. Körber, A. e. Wachau, F. Säuberlich, Y. Gassenbauer, S. P. Harvey, D. E. Proffit und T. O. Mason. Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics: Manipulation of Fermi Level, Work Function and Energy Band Alignment. *Materials* 3 (11): S. 4892–4914, 2010.
- [90] D. S. Ginley (Herausgeber). Handbook of Transparent Conductors. Springer US, 2010.
- [91] E. Fortunato, P. Barquinha und R. Martins. Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances. *Advanced Materials* 24 (22): S. 2945–2986, 2012.
- [92] K. Ellmer. Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes. *Nature Photonics* 6 (12): S. 808–816, 2012.
- [93] T. Bauer, J. S. Kolb, T. Löffler, E. Mohler, H. G. Roskos und U. C. Pernisz. Indium–tin–oxide-coated glass as dichroic mirror for far-infrared electromagnetic radiation. *Journal of Applied Physics* 92 (4): S. 2210–2212, 2002.
- [94] C. Ménoret, J. M. Kiat, B. Dkhil, M. Dunlop, H. Dammak und O. Hernandez. Structural evolution and polar order in Sr_{1-x}Ba_xTiO₃. *Physical Review B* 65 (22): S. 224 104, 2002.
- [95] F. W. Lytle. X-Ray Diffractometry of Low-Temperature Phase Transformations in Strontium Titanate. *Journal of Applied Physics* 35 (7): S. 2212–2215, 1964.

-
- [96] J. H. Evans. An X-ray diffraction study of tetragonal barium titanate. *Acta Crystallographica* 14 (10): S. 1019–1026, 1961.
- [97] R. Martínez, A. Kumar, R. Palai, J. F. Scott und R. S. Katiyar. Impedance spectroscopy analysis of $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ heterostructure. *Journal of Physics D: Applied Physics* 44 (10): S. 105 302, 2011.
- [98] R. Martinez, A. Kumar, R. Palai, R. S. Katiyar und J. F. Scott. Study of physical properties of integrated ferroelectric/ferromagnetic heterostructures. *Journal of Applied Physics* 107 (11): S. 114 107, 2010.
- [99] D. Y. Wang, Y. Wang, X. Y. Zhou, H. L. W. Chan und C. L. Choy. Enhanced in-plane ferroelectricity in $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ thin films grown on MgO (001) single-crystal substrate. *Applied Physics Letters* 86 (21): S. 212 904, 2005.
- [100] S. Sasaki, C. T. Prewitt, J. D. Bass und W. A. Schulze. Orthorhombic perovskite CaTiO_3 and CdTiO_3 : structure and space group. *Acta Crystallographica, Section C (Crystal Structure Communications)* C43: S. 1668–1674, 1987.
- [101] O. Bock und U. Müller. Symmetrieverwandtschaften bei Varianten des Perowskit-Typs. *Acta Crystallographica Section B* 58 (4): S. 594–606, 2002.
- [102] R. D. Shannon und C. T. Prewitt. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica Section B* 25 (5): S. 925–946, 1969.
- [103] O. G. Vendik und S. P. Zubko. Ferroelectric phase transition and maximum dielectric permittivity of displacement type ferroelectrics ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$). *Journal of Applied Physics* 88 (9): S. 5343–5350, 2000.
- [104] J. H. Jeon. Effect of SrTiO_3 concentration and sintering temperature on microstructure and dielectric constant of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$. *Journal of the European Ceramic Society* 24 (6): S. 1045–1048, 2004.
- [105] T. M. Shaw, Z. Suo, M. Huang, E. Liniger, R. B. Laibowitz und J. D. Baniecki. The effect of stress on the dielectric properties of barium strontium titanate thin films. *Applied Physics Letters* 75 (14): S. 2129–2131, 1999.
- [106] C. Basceri, S. K. Streiffer, A. I. Kingon und R. Waser. The dielectric response as a function of temperature and film thickness of fiber-textured $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ thin films grown by chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics* 82 (5): S. 2497–2504, 1997.
- [107] L. J. Sinnamon, M. M. Saad, R. M. Bowman und J. M. Gregg. Exploring grain size as a cause for “dead-layer” effects in thin film capacitors. *Applied Physics Letters* 81 (4): S. 703–705, 2002.
- [108] L. J. Sinnamon, R. M. Bowman und J. M. Gregg. Investigation of dead-layer thickness in $\text{SrRuO}_3/\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3/\text{Au}$ thin-film capacitors. *Applied Physics Letters* 78 (12): S. 1724–1726, 2001.

- [109] S. K. Streiffer, C. Basceri, C. B. Parker, S. E. Lash und A. I. Kingon. Ferroelectricity in thin films: The dielectric response of fiber-textured $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{Ti}_{1+y}\text{O}_{3+z}$ thin films grown by chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics* 86 (8): S. 4565–4575, 1999.
- [110] U. Ellerkmann, R. Liedtke, U. Boettger und R. Waser. Interface-related thickness dependence of the tunability in BaSrTiO_3 thin films. *Applied Physics Letters* 85 (20): S. 4708–4710, 2004.
- [111] N. A. Pertsev, A. G. Zembilgotov, S. Hoffmann, R. Waser und A. K. Tagantsev. Ferroelectric thin films grown on tensile substrates: Renormalization of the Curie-Weiss law and apparent absence of ferroelectricity. *Journal of Applied Physics* 85 (3): S. 1698–1701, 1999.
- [112] W. Chang, J. S. Horwitz, A. C. Carter, J. M. Pond, S. W. Kirchoefer, C. M. Gilmore und D. B. Chrisey. The effect of annealing on the microwave properties of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films. *Applied Physics Letters* 74 (7): S. 1033–1035, 1999.
- [113] J. Horwitz, W. Chang, W. Kim, S. Qadri, J. Pond, S. Kirchoefer und D. Chrisey. The Effect of Stress on the Microwave Dielectric Properties of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ Thin Films. *Journal of Electroceramics* 4 (2-3): S. 357–363, 2000.
- [114] C. Zhou und D. M. Newns. Intrinsic dead layer effect and the performance of ferroelectric thin film capacitors. *Journal of Applied Physics* 82 (6): S. 3081–3088, 1997.
- [115] K. Natori, D. Otani und N. Sano. Thickness dependence of the effective dielectric constant in a thin film capacitor. *Applied Physics Letters* 73 (5): S. 632–634, 1999.
- [116] A. A. Sirenko, C. Bernhard, A. Golnik, A. M. Clark, J. Hao, W. Si und X. X. Xi. Soft-mode hardening in SrTiO_3 thin films. *Nature* 404 (6776): S. 373–376, 2000.
- [117] M. Stengel und N. A. Spaldin. Origin of the dielectric dead layer in nanoscale capacitors. *Nature* 443 (7112): S. 679–682, 2006.
- [118] R. H. Lyddane, R. G. Sachs und E. Teller. On the Polar Vibrations of Alkali Halides. *Physical Review* 59 (8): S. 673–676, 1941.
- [119] I. A. Akimov, A. A. Sirenko, A. M. Clark, J. H. Hao und X. X. Xi. Electric-Field-Induced Soft-Mode Hardening in SrTiO_3 Films. *Physical Review Letters* 84 (20): S. 4625–4628, 2000.
- [120] P. A. Fleury und J. M. Worlock. Electric-Field-Induced Raman Scattering in SrTiO_3 and KTaO_3 . *Physical Review* 174 (2): S. 613–623, 1968.
- [121] J. M. Worlock und P. A. Fleury. Electric Field Dependence of Optical-Phonon Frequencies. *Physical Review Letters* 19 (20): S. 1176–1179, 1967.
- [122] S. Piskunov, E. Heifets, R. I. Eglitis und G. Borstel. Bulk properties and electronic structure of SrTiO_3 , BaTiO_3 , PbTiO_3 perovskites: an ab initio HF/DFT study. *Computational Materials Science* 29 (2): S. 165–178, 2004.
- [123] K. van Benthem, C. Elsasser und R. H. French. Bulk electronic structure of SrTiO_3 : Experiment and theory. *Journal of Applied Physics* 90 (12): S. 6156–6164, 2001.

-
- [124] S. H. Wemple. Polarization Fluctuations and the Optical-Absorption Edge in BaTiO₃. *Physical Review B* 2 (7): S. 2679–2689, 1970.
- [125] H. P. R. Frederikse und W. R. Hosler. Hall Mobility In SrTiO₃. *Physical Review* 161 (3): S. 822–827, 1967.
- [126] H. Ihrig und D. Hennings. Electrical transport properties of n-type BaTiO₃. *Physical Review B* 17 (12): S. 4593–4599, 1978.
- [127] C. N. Berglund und W. S. Baer. Electron Transport in Single-Domain, Ferroelectric Barium Titanate. *Physical Review* 157 (Copyright (C) 2009 The American Physical Society): S. 358, 1967.
- [128] S. Ohta, T. Nomura, H. Ohta und K. Koumoto. High-temperature carrier transport and thermoelectric properties of heavily La- or Nb-doped SrTiO₃ single crystals. *Journal of Applied Physics* 97: S. 034 106, 2005.
- [129] E. V. Bursian, Y. G. Girshberg und E. N. Starov. Small Polarons in Conducting Barium Titanate Crystals. *physica status solidi (b)* 46 (2): S. 529–533, 1971.
- [130] O. N. Tufte und P. W. Chapman. Electron Mobility in Semiconducting Strontium Titanate. *Physical Review* 155: S. 796–802, 1967.
- [131] G. A. Cox und R. H. Tredgold. Hole drift mobility in BaTiO₃ single crystals. *Physics Letters* 11 (1): S. 22–23, 1964.
- [132] J. P. Boyeaux und F. M. Michel-Calendini. Small polaron interpretation of BaTiO₃ transport properties from drift mobility measurements. *Journal of Physics C: Solid State Physics* 12 (3): S. 545, 1979.
- [133] S. Zafar, R. E. Jones, B. Jiang, B. White, V. Kaushik und S. Gillespie. The electronic conduction mechanism in barium strontium titanate thin films. *Applied Physics Letters* 73 (24): S. 3533–3535, 1998.
- [134] E. Patino, F. Erazo und A. Stashans. Electron transfer effect in BaTiO₃ and CaTiO₃ due to Nb-doping. *Materials Letters* 50 (5-6): S. 337–340, 2001.
- [135] T. Tomio, H. Miki, H. Tabata, T. Kawai und S. Kawai. Control of electrical conductivity in laser deposited SrTiO₃ thin films with Nb doping. *Journal of Applied Physics* 76 (10): S. 5886–5890, 1994.
- [136] Z. Yu und C. Ang. Dielectric and conduction behavior of La-doped SrTiO₃ with suppressed quantum-paraelectric background. *Applied Physics Letters* 80: S. 643–645, 2002.
- [137] W. Hofman, S. Hoffmann und R. Waser. Dopant influence on dielectric losses, leakage behaviour, and resistance degradation of SrTiO₃ thin films. *Thin Solid Films* 305 (1-2): S. 66–73, 1997.
- [138] F. Stemme, M. Bruns, H. Geßwein, M. Schroeder, M. Sazegar, M. D. Drahus, R. A. Eichel, F. Paul, J. Haußelt und J. R. Binder. Effects of thermal processing and iron doping in co-

- sputtered barium strontium titanate thin films. *Journal of Materials Science* 47 (19): S. 6929–6938, 2012.
- [139] F. Stemme, H. Geßwein, M. D. Drahus, B. Holländer, C. Azucena, J. R. Binder, R. A. Eichel, J. Haußelt und M. Bruns. Characterization of non-stoichiometric co-sputtered $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ thin films for tunable passive microwave applications. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 403 (3): S. 643–650, 2012.
- [140] F. Stemme, M. Bruns, H. Geßwein, M. Schroeder, M. Sazegar, M. D. Drahus, R. A. Eichel, F. Paul, C. Azucena und J. R. Binder. Fabrication and characterization of iron and fluorine co-doped BST thin films for microwave applications. *Journal of Materials Science* 48 (9): S. 3586–3596, 2013.
- [141] W. Menesklou, F. Paul, X. Zhou, H. Elsenheimer, J. Binder und E. Ivers-Tiffée. Nonlinear ceramics for tunable microwave devices part I: materials properties and processing. *Microsystem Technologies* 17 (2): S. 203–211, 2011.
- [142] S. Bandyopadhyay, S. J. Liu, Z. Z. Tang, R. K. Singh und N. Newman. Leakage-current characteristics of vanadium- and scandium-doped barium strontium titanate ceramics over a wide range of DC electric fields. *Acta Materialia* 57 (17): S. 4935–4947, 2009.
- [143] S. Y. Wang, B. L. Cheng, C. Wang, S. Y. Dai, H. B. Lu, Y. L. Zhou, Z. H. Chen und G. Z. Yang. Reduction of leakage current by Co doping in Pt/ $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ /Nb-SrTiO₃ capacitor. *Applied Physics Letters* 84 (20): S. 4116–4118, 2004.
- [144] J. Miao, K. H. Chew und Y. Jiang. Defects control for improved electrical properties in $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ films by Co acceptor doping. *Applied Physics Letters* 99 (23): S. 232 910, 2011.
- [145] Y. A. Jeon, T. S. Seo und S. G. Yoon. Effect of Ni doping on improvement of the tunability and dielectric loss of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films for microwave tunable devices. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* 40 (11): S. 6496–6500, 2001.
- [146] H. Seo, Y.-B. Kim, G. Lucovsky, I.-D. Kim, K.-B. Chung, H. Kobayashi und D.-K. Choi. Enhanced leakage current properties of Ni-doped $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thin films driven by modified band edge state. *Journal of Applied Physics* 107 (2): S. 024 109, 2010.
- [147] M. W. Cole, W. D. Nothwang, C. Hubbard, E. Ngo und M. Ervin. Low dielectric loss and enhanced tunability of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ based thin films via material compositional design and optimized film processing methods. *Journal of Applied Physics* 93 (11): S. 9218–9225, 2003.
- [148] S. Saha und S. B. Krupanidhi. Transient analysis in Al-doped barium strontium titanate thin films grown by pulsed laser deposition. *Journal of Applied Physics* 90 (3): S. 1250–1254, 2001.
- [149] C. E. Lee, S. H. Kang, D. S. Sinn und H. I. Yoo. Co-doping effect of Mn and Y on charge and mass transport properties of BaTiO₃. *Journal of Electroceramics* 13 (1-3): S. 785–791, 2004.

- [150] F. A. Kröger und H. J. Vink. Relations between the concentrations of Imperfections in Crystal-line Solids. *Solid State Physics-Advances in Research and Applications* 3: S. 307–435, 1956.
- [151] P. Erhart und K. Albe. Modeling the electrical conductivity in BaTiO₃ on the basis of first-principles calculations. *Journal of Applied Physics* 104 (4): S. 044 315, 2008.
- [152] L. Landau. On the theory of phase transitions. *Ukrainian Journal of Physics* 53: S. 25–35, 2008.
- [153] J. T. Devreese. Polarons. *Encyclopedia of Applied Physics* 14: S. 383–413, 1996.
- [154] T. Holstein. Studies of polaron motion: Part I. The molecular-crystal model. *Annals of Physics* 8 (3): S. 325–342, 1959.
- [155] T. Holstein. Studies of polaron motion: Part II. The „small“ polaron. *Annals of Physics* 8 (3): S. 343–389, 1959.
- [156] R. A. Marcus. Electrostatic Free Energy and Other Properties of States Having Nonequilibrium Polarization. I. *The Journal of Chemical Physics* 24 (5): S. 979–989, 1956.
- [157] H. Fröhlich und G. L. Sewell. Electric Conduction in Semiconductors. *Proceedings of the Physical Society* 74 (5): S. 643, 1959.
- [158] A. L. Shluger und A. M. Stoneham. Small polarons in real crystals: concepts and problems. *Journal of Physics: Condensed Matter* 5 (19): S. 3049, 1993.
- [159] A. M. Stoneham, J. Gavartin, A. L. Shluger, A. V. Kimmel, D. M. Ramo, H. M. Rønnow, G. Aepli und C. Renner. Trapping, self-trapping and the polaron family. *Journal of Physics: Condensed Matter* 19 (25): S. 255 208, 2007.
- [160] O. F. Schirmer. O⁻ bound small polarons in oxide materials. *Journal of Physics: Condensed Matter* 18: S. R667–R704, 2006.
- [161] Z. Li und H. Fan. Polaron relaxation associated with the localized oxygen vacancies in Ba_{0.85}Sr_{0.15}TiO₃ ceramics at high temperatures. *Journal of Applied Physics* 106 (5): S. 054 102, 2009.
- [162] S. Lenjer, O. F. Schirmer, H. Hesse und T. W. Kool. Conduction states in oxide perovskites: Three manifestations of Ti³⁺ Jahn-Teller polarons in barium titanate. *Physical Review B* 66: S. 165 106, 2002.
- [163] W. Liu, G. Y. Yang und C. A. Randall. Evidence for Increased Polaron Conduction Near the Cathodic Interface in the Final Stages of Electrical Degradation in SrTiO₃ Crystals. *Japanese Journal of Applied Physics* 48 (5): S. 051 404, 2009.
- [164] W. S. Baer. Free-Carrier Absorption in Reduced SrTiO₃. *Physical Review* 144 (2): S. 734–738, 1966.
- [165] H. G. Reik und D. Heese. Small Polaron Problem with an Application to Optical and Dc Data of Reduced Barium Titanate. *Physica Status Solidi* 24 (1): S. 281–287, 1967.

- [166] V. L. Gurevich, I. G. Lang und Y. A. Frisov. On the part played by optical phonons in infrared absorption by free carriers in semiconductors. *Soviet Physics - Solid State* 4 (5): S. 918–925, 1962.
- [167] J. F. Scott, A. Q. Jiang, S. A. T. Redfern, M. Zhang und M. Dawber. Infrared spectra and second-harmonic generation in barium strontium titanate and lead zirconate-titanate thin films: “Polaron” artifacts. *Journal of Applied Physics* 94 (5): S. 3333–3344, 2003.
- [168] E. Iguchi, A. Tamenori und N. Kubota. Estimates of Anderson Electron-Phonon-Coupling Constants for Nonadiabatic Small Polarons in N-Type BaTiO₃ Using a Polarizable Point-Ion Shell-Model. *Physical Review B* 45 (2): S. 697–706, 1992.
- [169] H. Ihrig. On the polaron nature of the charge transport in BaTiO₃. *Journal of Physics C: Solid State Physics* 9 (18): S. 3469, 1976.
- [170] D. Emin und T. Holstein. Studies of small-polaron motion IV. Adiabatic theory of the Hall effect. *Annals of Physics* 53 (3): S. 439–520, 1969.
- [171] D. Emin. Correlated Small-Polaron Hopping Motion. *Physical Review Letters* 25 (26): S. 1751–1755, 1970.
- [172] D. Emin. Lattice Relaxation and Small-Polaron Hopping Motion. *Physical Review B* 4 (10): S. 3639–3651, 1971.
- [173] D. Emin. Vibrational Dispersion and Small-Polaron Motion: Enhanced Diffusion. *Physical Review B* 3 (4): S. 1321–1337, 1971.
- [174] D. Emin. Optical properties of large and small polarons and bipolarons. *Physical Review B* 48 (Copyright (C) 2009 The American Physical Society): S. 13 691, 1993.
- [175] I. G. Austin und N. F. Mott. Polarons in crystalline and non-crystalline materials. *Advances in Physics* 18 (71): S. 41 – 102, 1969.
- [176] L. J. D. Jongh. A comparative study of (BI)polaronic (super)conductivity in high- and low-T_c superconducting oxides. *Physica C: Superconductivity* 152 (2): S. 171–216, 1988.
- [177] A. H. Kahn und A. J. Leyendecker. Electronic Energy Bands in Strontium Titanate. *Physical Review* 135 (5A): S. A1321–A1325, 1964.
- [178] C. Gillot, J. P. Michenaud, M. Maglione und B. Jannot. DC Electrical-Resistivity of Nb-Doped BaTiO₃ and EPR Measurements. *Solid State Communications* 84 (11): S. 1033–1038, 1992.
- [179] R. Schafranek und A. Klein. In-situ photoemission study of the contact formation of (Ba,Sr)TiO₃ with Cu and Au. *Solid State Ionics* 177: S. 1659–1664, 2006.
- [180] S. Li, A. Wachau, R. Schafranek, A. Klein, Y. Zheng und R. Jakoby. Energy level alignment and electrical properties of (Ba,Sr)TiO₃/Al₂O₃ interfaces for tunable capacitors. *Journal of Applied Physics* 108 (1), 2010.
- [181] J. P. Maria, B. A. Boyette, A. I. Kingon, C. Ragaglia und G. Stauf. Low Loss Tungsten-Based Electrode Technology for Microwave Frequency BST Varactors. *Journal of Electroceramics*

-
- 14 (1): S. 75–81, 2005.
- [182] A. Tombak, J. P. Maria, F. Aguavives, J. Zhang, G. T. Stauf, A. I. Kingon und A. Mortazawi. Tunable barium strontium titanate thin film capacitors for RF and microwave applications. *Microwave and Wireless Components Letters, IEEE* 12 (1): S. 3–5, 2002.
- [183] J. D. Baniecki, R. B. Laibowitz, T. M. Shaw, P. R. Duncombe, D. A. Neumayer, D. E. Kotecki, H. Shen und Q. Y. Ma. Dielectric relaxation of $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ thin films from 1 MHz to 20 GHz. *Applied Physics Letters* 72 (4): S. 498–500, 1998.
- [184] L. Curecheriu, M. T. Buscaglia, V. Buscaglia, Z. Zhao und L. Mitoseriu. Grain size effect on the nonlinear dielectric properties of barium titanate ceramics. *Applied Physics Letters* 97 (24): S. 242909, 2010.
- [185] A. A. Saif, Z. A. Z. Jamal und P. Poopalan. Influence of the Grain Size on the Conduction Mechanism of Barium Strontium Titanate Thin Films. *Zeitschrift Für Naturforschung Section a-a Journal of Physical Sciences* 66 (12): S. 784–790, 2011.
- [186] S. M. Sze. *Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, New York, 1985.
- [187] W. Schottky. Zur Halbleiterttheorie der Sperrschicht- und Spitzengleichrichter. *Zeitschrift für Physik* 113: S. 367, 1939.
- [188] C. A. Mead und W. G. Spitzer. Fermi Level Position at Metal-Semiconductor Interfaces. *Physical Review* 134 (3A): S. A713–A716, 1964.
- [189] J. Bardeen. Surface States and Rectification at a Metal Semi-Conductor Contact. *Physical Review* 71 (10): S. 717–727, 1947.
- [190] V. Heine. Theory of surface states. *Physical Review* 138 (6A): S. 1689, 1965.
- [191] J. Tersoff. Schottky Barrier Heights and the Continuum of Gap States. *Physical Review Letters* 52 (6): S. 465–468, 1984.
- [192] E. H. Rhoderick und R. H. Williams. *Metal-semiconductor contacts*. 2. Auflage. Clarendon Press, 1988.
- [193] J. G. Simmons. Richardson-Schottky Effect in Solids. *Physical Review Letters* 15 (25): S. 967–968, 1965.
- [194] F. Bloch. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. *Zeitschrift für Physik* 52 (7-8): S. 555–600, 1929.
- [195] A. Rose. Space-charge-limited currents in solids. *Physical Review* 97 (6): S. 1538–1544, 1955.
- [196] A. Rose. Recombination Processes in Insulators and Semiconductors. *Physical Review* 97 (2): S. 322–333, 1955.
- [197] M. A. Lampert und P. Mark. *Current Injection in Solids*. Academic Press, New York, 1970.
- [198] M. A. Lampert. Simplified theory of space-charge-limited currents in an insulator with traps. *Physical Review* 103 (6): S. 1648–1656, 1956.

-
- [199] Z. B. Wang, M. G. Helander, M. T. Greiner, J. Qiu und Z. H. Lu. Analysis of charge-injection characteristics at electrode-organic interfaces: Case study of transition-metal oxides. *Physical Review B* 80 (23): S. 235 325, 2009.
- [200] T.-Y. Chu und O.-K. Song. Thickness dependence of the trap states in organic thin film of N,N'-bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl) benzidine. *Applied Physics Letters* 91 (7): S. 073 508, 2007.
- [201] P. Kumar, S. Chand, S. Dwivedi und M. N. Kamalasanan. Effect of interface layer, curing temperature, and polarization on the hole transport in poly(3-hexylthiophene) thin films. *Applied Physics Letters* 90 (2): S. 023 501, 2007.
- [202] Z. Chiguvare und V. Dyakonov. Trap-limited hole mobility in semiconducting poly(3-hexylthiophene). *Physical Review B* 70 (23): S. 235 207, 2004.
- [203] T.-Y. Chu und O.-K. Song. Hole mobility of N,N'-bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl) benzidine investigated by using space-charge-limited currents. *Applied Physics Letters* 90 (20): S. 203 512, 2007.
- [204] G. G. Malliaras, J. R. Salem, P. J. Brock und C. Scott. Electrical characteristics and efficiency of single-layer organic light-emitting diodes. *Physical Review B* 58 (20): S. R13 411–R13 414, 1998.
- [205] D. H. Dunlap, P. E. Parris und V. M. Kenkre. Charge-Dipole Model for the Universal Field Dependence of Mobilities in Molecularly Doped Polymers. *Physical Review Letters* 77 (3): S. 542–545, 1996.
- [206] T.-Y. Chu und O.-K. Song. Apparent thickness dependence of mobility in organic thin films analyzed by Gaussian disorder model. *Journal of Applied Physics* 104 (2): S. 023 711, 2008.
- [207] D. H. Dunlap. Explanation for the \sqrt{E} -dependent mobilities of charge transport in molecularly doped polymers. *Physical Review B* 52 (2): S. 939–954, 1995.
- [208] W. D. Gill. Drift mobilities in amorphous charge-transfer complexes of trinitrofluorenone and poly-n-vinylcarbazole. *Journal of Applied Physics* 43 (12): S. 5033–5040, 1972.
- [209] J. Li, X. Dong, Y. Chen und Y. Zhang. Space-charge-limited leakage current characteristics influenced by field-dependent permittivity in high dielectric constant and ferroelectric thin films. *Applied Physics Letters* 88 (21): S. 212 905, 2006.
- [210] J. C. Shin, C. S. Hwang, H. J. Kim und S. O. Park. Leakage current of sol-gel derived Pb(Zr, Ti)O₃ thin films having Pt electrodes. *Applied Physics Letters* 75 (21): S. 3411–3413, 1999.
- [211] J. C. Shin, C. S. Hwang und H. J. Kim. Electrical conduction properties of sputter-grown (Ba, Sr)TiO₃ thin films having IrO₂ electrodes. *Applied Physics Letters* 76 (12): S. 1609–1611, 2000.
- [212] M. Ohring. *The Materials Science of Thin Films*. 2. Auflage. Academic Press, San Diego, 2002.

-
- [213] K. Wasa und S. Hayakawa (Herausgeber). Handbook of Sputter Deposition Technology: Principles, Technology and Applications. Noyes Publications, Westwood, New Jersey, 1992.
- [214] F. Säuberlich. Oberflächen und Grenzflächen polykristalliner kathodenzerstäubter Zinkoxid-Dünnschichten. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2006.
- [215] J. Im, O. Auciello, P. K. Baumann, S. K. Streiffer, D. Y. Kaufman und A. R. Krauss. Composition-control of magnetron-sputter-deposited $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{Ti}_{1+y}\text{O}_{3+z}$ thin films for voltage tunable devices. *Applied Physics Letters* 76 (5): S. 625–627, 2000.
- [216] K. Schade, G. Suchanek und H. J. Tiller. Plasma Technik: Anwendung in der Elektronik. Verlag Technik, Berlin, 1990.
- [217] K. Ellmer. Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties. *Journal of Physics D-Applied Physics* 33 (4): S. R17–R32, 2000.
- [218] A. Klein, T. Mayer, A. Thissen und W. Jaegermann. Photoelectron Spectroscopy in Materials Science and Physical Chemistry: Analysis of Composition, Chemical Bonding and Electronic Structure of Surfaces and Interfaces. *Bunsenmagazin* 10 (4): S. 124–139, 2008.
- [219] M. P. Seah und W. A. Dench. Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A standard data base for inelastic mean free paths in solids. *Surface and Interface Analysis* 1: S. 2–11, 1979.
- [220] A. Einstein. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik* 322 (6): S. 132–148, 1905.
- [221] S. Hüfner. Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications. 3. Auflage. Springer, Berlin Heidelberg, Deutschland, 2010.
- [222] G. Friedbacher und H. Bubert (Herausgeber). Surface and Thin Film Analysis: A Compendium of Principles, Instrumentation, and Applications. 2. Auflage. Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [223] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol und K. D. Bomben. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Physical Electronics, Inc., Eden Prairie, 1995.
- [224] J. R. Waldrop, R. W. Grant, S. P. Kowalczyk und E. A. Kraut. Measurement of semiconductor heterojunction band discontinuities by X-ray photoemission spectroscopy. *Journal of Vacuum Science and Technology A* 3 (3): S. 835–841, 1985.
- [225] A. Klein. Energy band alignment at interfaces of semiconducting oxides: A review of experimental determination using photoelectron spectroscopy and comparison with theoretical predictions by the electron affinity rule, charge neutrality levels, and the common anion rule. *Thin Solid Films* 520: S. 3721–3728, 2012.
- [226] H. R. Schwarz und N. Köckler. Numerische Mathematik. 8. Auflage. Vieweg + Teubner, 2011.
- [227] J. R. Macdonald. Analysis of immittance spectroscopy data: model comparisons, universality?, and estimation of distributions of activation energies. *Electrically Based Microstructural Characterization. Symposium* S. 71–83, 1996.

-
- [228] W. I. Archer und R. D. Armstrong. The application of A. C. impedance methods to solid electrolytes. H. R. Thirsk (Herausgeber) *Electrochemistry*, Band 7. The Royal Society of Chemistry, 1980.
- [229] N. Hirose und A. R. West. Impedance spectroscopy of undoped BaTiO₃ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* 79 (6): S. 1633–1641, 1996.
- [230] Agilent Impedance Measurement Handbook - A guide to measurement technology and techniques. 4. Auflage. Agilent Technologies, Inc., USA, 2009.
- [231] Agilent 4294A Precision Impedance Analyzer - Service Manual, Manufacturing No. 04294-90110, Manual Change 2009. 3. Auflage. Agilent Technologies, Inc., USA, 2007.
- [232] 05.12.13.
URL <http://www.utwente.nl/tnw/ims/publication/downloads/KK-windows.zip>
- [233] B. A. Boukamp und J. R. Macdonald. Alternatives to Kronig-Kramers transformation and testing, and estimation of distributions. *Solid State Ionics* 74 (1-2): S. 85–101, 1994.
- [234] B. A. Boukamp. A linear Kronig-Kramers transform test for immittance data validation. *Journal of The Electrochemical Society* 142 (6): S. 1885–1894, 1995.
- [235] B. A. Boukamp. Electrochemical impedance spectroscopy in solid state ionics: recent advances. *Solid State Ionics* 169 (1-4): S. 65–73, 2004.
- [236] J. R. Macdonald. LEVM / LEVMW Manual – CNLS (Complex Nonlinear Least Squares) Immittance, Inversion, and Simulation Fitting Programs for WINDOWS and MS-DOS, 20.09.2013.
URL www.jrossmacdonald.com/LEVM/LEVMMANUAL.pdf
- [237] M. Schubert. *Infrared Ellipsometry on Semiconductor Layer Structures: Phonons, Plasmons, and Polaritons*. Springer, 2004.
- [238] M. Ahles, T. Ruhl, G. P. Hellmann, H. Winkler, R. Schmechel und H. v. Seggern. Spectroscopic ellipsometry on opaline photonic crystals. *Optics Communications* 246 (1-3): S. 1–7, 2005.
- [239] Technician's Model 10-360 Precision Energy Analyzer Component Manual, Band 647281 Rev. A. Physical Electronics, Inc., 2000.
- [240] Model 6487 Picoammeter/Voltage Source User's Manual 6487-900-01 Rev.B, Band 6487-900-01 Rev. B. Keithley Instruments, Inc., 2003.
- [241] J. Morasch. Diskontinuierliche Änderung des Titangehalts in STO- und BST-Dünnschichten in Abhängigkeit des Target-Substrat-Abstands. Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2012.
- [242] D. R. Lide (Herausgeber). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 84. Auflage. CRC Press., Boca Raton, 2003.
- [243] S. Li, C. Ghinea, T. J. M. Bayer, M. Motzko, R. Schafranek und A. Klein. Electrical properties of (Ba,Sr)TiO₃ thin films with Pt and ITO electrodes: dielectric and rectifying behaviour. *Journal of Physics-Condensed Matter* 23 (33), 2011.

-
- [244] R. G. Egdell, J. Rebane, T. J. Walker und D. S. L. Law. Competition between initial- and final-state effects in valence- and core-level x-ray photoemission of Sb-doped SnO₂. *Physical Review B* 59 (3): S. 1792–1799, 1999.
- [245] R. G. Egdell, T. J. Walker und G. Beamson. The screening response of a dilute electron gas in core level photoemission from Sb-doped SnO₂. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 128: S. 59–66, 2003.
- [246] Y. Gassenbauer, R. Schafranek, A. Klein, S. Zafeiratos, M. Havecker, A. Knop-Gericke und R. Schlogl. Surface states, surface potentials, and segregation at surfaces of tin-doped In₂O₃. *Physical Review B* 73 (24): S. 245 312, 2006.
- [247] M. A. Lampert und R. B. Schilling. Space-Charge-Limited Current Transient Including Diffusion. *Physical Review Letters* 18 (13): S. 493–495, 1967.
- [248] F. Fuchs und F. Bechstedt. Indium-oxide polymorphs from first principles: Quasiparticle electronic states. *Physical Review B* 77 (15): S. 155 107, 2008.
- [249] S. Li, F. Chen, R. Schafranek, T. J. M. Bayer, K. Rachut, A. Fuchs, S. Siol, M. Weidner, M. Hohmann, V. Pfeifer, J. Morasch, C. Ghinea, E. Arveux, R. Günzler, J. Gassmann, C. Körber, Y. Gassenbauer, F. Säuberlich, G. V. Rao, S. Payan, M. Maglione, C. Chirila, L. Pintilie, L. Jia, K. Ellmer, M. Naderer, K. Reichmann, U. Böttger, S. Schmelzer, R. C. Frunza, H. Uršič, B. Malič, W.-B. Wu, P. Erhart und A. Klein. Intrinsic energy band alignment of functional oxides. *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* S. n/a–n/a, 2014.
- [250] S. Zafar, B. Hradsky, D. Gentile, P. Chu, R. E. Jones und S. Gillespie. Resistance degradation in barium strontium titanate thin films. *Journal of Applied Physics* 86 (7): S. 3890–3894, 1999.
- [251] S. Zafar, R. E. Jones, B. Jiang, B. White, P. Chu, D. Taylor und S. Gillespie. Oxygen vacancy mobility determined from current measurements in thin Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ films. *Applied Physics Letters* 73 (2): S. 175–177, 1998.
- [252] R. Meyer, R. Liedtke und R. Waser. Oxygen vacancy migration and time-dependent leakage current behavior of Ba_{0.3}Sr_{0.7}TiO₃ thin films. *Applied Physics Letters* 86 (11), 2005.
- [253] C. S. Hwang, B. T. Lee, C. S. Kang, K. H. Lee, H.-J. Cho, H. Hideki, W. D. Kim, S. I. Lee und M. Y. Lee. Depletion layer thickness and Schottky type carrier injection at the interface between Pt electrodes and (Ba, Sr)TiO₃ thin films. *Journal of Applied Physics* 85 (1): S. 287–295, 1999.
- [254] S.-T. Chang und J. Y. m. Lee. Electrical conduction mechanism in high-dielectric-constant (Ba_{0.5},Sr_{0.5})TiO₃ thin films. *Applied Physics Letters* 80 (4): S. 655–657, 2002.
- [255] B. Chen, H. Yang, J. Miao, L. Zhao, L. X. Cao, B. Xu, X. G. Qiu und B. R. Zhao. Leakage current of Pt/(Ba_{0.7}Sr_{0.3})TiO₃ interface with dead layer. *Journal of Applied Physics* 97 (2): S. 024 106, 2005.
- [256] H. Yang, K. Tao, B. Chen, X. Qiu, B. Xu und B. Zhao. Leakage mechanism of (Ba_{0.7}Sr_{0.3})TiO₃ thin films in the low-temperature range. *Applied Physics Letters* 81 (25): S. 4817–4819, 2002.

-
- [257] H. Yang, B. Chen, K. Tao, X. Qiu, B. Xu und B. Zhao. Temperature- and field-dependent leakage current of Pt/(Ba_{0.7}Sr_{0.3})TiO₃ interface. *Applied Physics Letters* 83 (8): S. 1611–1613, 2003.
- [258] T. L. Chen, X. M. Li, W. B. Wu, W. D. Yu, X. D. Gao und X. Zhang. Electrical conduction transition and largely reduced leakage current in aluminum-doped barium strontium titanate thin films heteroepitaxially grown on Ir/MgO/Si(100). *Applied Physics Letters* 86 (13): S. 132 902, 2005.
- [259] I. P. Raevski, S. M. Maksimov, A. V. Fisenko, S. A. Prosandeyev, I. A. Osipenko und P. F. Tarasenko. Study of intrinsic point defects in oxides of the perovskite family: II. Experiment. *Journal of Physics: Condensed Matter* 10 (36): S. 8015, 1998.
- [260] S. Saha und S. B. Krupanidhi. Study of the electrical properties of pulsed laser ablated (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ thin films. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* 57 (2): S. 135–146, 1999.
- [261] A. Kozyrev, M. Gaidukov, A. Gagarin, A. Altynnikov, V. Osadchy, A. Tumarkin, P. K. Petrov und N. M. Alford. Evaluation of the space charge trap energy levels in the ferroelectric films. *Journal of Applied Physics* 106 (1): S. 014 108, 2009.
- [262] N. F. Mott und E. A. Davis. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. 2. Auflage. Oxford University Press, 1979.
- [263] F. Alema, A. Reinholz und K. Pokhodnya. Stoichiometry and phase purity control of radio frequency magnetron sputter deposited Ba_{0.45}Sr_{0.55}TiO₃ thin films for tunable devices. *Journal of Applied Physics* 114 (17): S. 174 104, 2013.
- [264] F. E. Kamel und P. Gonon. Investigation of electrically active defects in amorphous barium titanate thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing* 9 (6): S. 923–927, 2006.
- [265] C. J. Peng und S. B. Krupanidhi. Structures and Electrical-Properties of Barium Strontium-Titanate Thin-Films Grown by Multi-Ion-Beam Reactive Sputtering Technique. *Journal of Materials Research* 10 (3): S. 708–726, 1995.
- [266] S. U. Adikary und H. L. W. Chan. Dielectric dispersion and tunability of sol-gel derived Ba_xSr_{1-x}TiO₃ thin films. *Journal of Materials Science* 39 (21): S. 6523–6528, 2004.
- [267] V. Reymond, D. Michau, S. Payan und M. Maglione. Substantial reduction of the dielectric losses of Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ thin films using a SiO₂ barrier layer. *Journal of Physics-Condensed Matter* 16 (50): S. 9155–9162, 2004.
- [268] V. Reymond, D. Michau, S. Payan und M. Maglione. Improving the dielectric losses of (Ba,Sr)TiO₃ thin films using a SiO₂ buffer layer. *Ceramics International* 30 (7): S. 1085–1087, 2004.
- [269] R. A. Marcus. Electron transfer reactions in chemistry theory and experiment. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 438 (1–2): S. 251–259, 1997.
- [270] R. Zallen. *The Physics of Amorphous Solids*. Wiley, 1998.

-
- [271] P. W. Anderson. Absence of Diffusion in Certain Random Lattices. *Physical Review* 109 (5): S. 1492–1505, 1958.
- [272] J. Dong und D. A. Drabold. Band-tail states and the localized-to-extended transition in amorphous diamond. *Physical Review B* 54 (15): S. 10 284–10 287, 1996.
- [273] J. Dong und D. A. Drabold. Atomistic Structure of Band-Tail States in Amorphous Silicon. *Physical Review Letters* 80 (9): S. 1928–1931, 1998.
- [274] X. Chen, A. I. Kingon, L. Mantese, O. Auciello und K. Y. Hsieh. Characterization of conduction in PZT thin films produced by laser ablation deposition. *Integrated Ferroelectrics* 3 (4): S. 355–363, 1993.
- [275] D. R. Wolters und J. J. van der Schoot. Kinetics of charge trapping in dielectrics. *Journal of Applied Physics* 58 (2): S. 831–837, 1985.
- [276] L. A. Dissado und R. M. Hill. Non-exponential decay in dielectrics and dynamics of correlated systems. *Nature* 279 (5715): S. 685–689, 1979.
- [277] K. Morii, H. Kawano, I. Fujii, T. Matsui und Y. Nakayama. Dielectric relaxation in amorphous thin films of SrTiO₃ at elevated temperatures. *Journal of Applied Physics* 78 (3): S. 1914–1919, 1995.
- [278] G. Houzet, K. Blary, S. Lepilliet, D. Lippens, L. Burgnies, G. Velu, J.-C. Carru, E. Nguema und P. Mounaix. Dielectric dispersion of BaSrTiO₃ thin film from centimeter to submillimeter wavelengths. *Journal of Applied Physics* 109 (1): S. 014 116, 2011.
- [279] Z. Liyuan, Z. Jun, W. Zhonglin und D. Davidović. A single electric relaxation time in Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ nanoparticles at low temperatures. *Nanotechnology* 18 (13): S. 135 707, 2007.
- [280] K. Verma und S. Sharma. Impedance spectroscopy and dielectric behavior in barium strontium titanate-nickel zinc ferrite composites. *physica status solidi (b)* 249 (1): S. 209–216, 2012.
- [281] D. J. Jung, M. Dawber, A. Ruediger, J. F. Scott, H. H. Kim und K. Kim. Dielectric loss peak due to platinum electrode porosity in lead zirconate titanate thin-film capacitors. *Applied Physics Letters* 81 (13): S. 2436–2438, 2002.
- [282] J. C. Shin, J. Park, C. S. Hwang und H. J. Kim. Dielectric and electrical properties of sputter grown (Ba,Sr)TiO₃ thin films. *Journal of Applied Physics* 86 (1): S. 506–513, 1999.
- [283] F. Schauer, S. Nešpůrek und O. Zmeskal. The bulk trap spectroscopy of solids by temperature-modulated space-charge-limited currents (TMSCLC): Application to real crystalline and amorphous semiconductors. *Journal of Physics C: Solid State Physics* 19 (36): S. 7231, 1986.
- [284] F. Schauer, R. Novotny und S. Nešpůrek. Space-charge-limited-current spectroscopy: Possibilities and limitations. *Journal of Applied Physics* 81 (3): S. 1244–1249, 1997.
- [285] Y. Pan, F. Inam, M. Zhang und D. A. Drabold. Atomistic Origin of Urbach Tails in Amorphous Silicon. *Physical Review Letters* 100 (20): S. 206 403, 2008.

-
- [286] S. R. Elliot (Herausgeber). *Physics of Amorphous Materials*. 2. Auflage. Longman Scientific & Technical, Hong Kong, 1990.
- [287] M. H. Brodsky (Herausgeber). *Amorphous Semiconductors*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1979.
- [288] A. Rockett (Herausgeber). *Amorphous Semiconductors. The Materials Science of Semiconductors*. Springer US, 2008.
- [289] F. Urbach. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids. *Physical Review* 92 (5): S. 1324–1324, 1953.
- [290] M. I. Cohen und R. F. Blunt. Optical Properties of SrTiO₃ in the Region of the Absorption Edge. *Physical Review* 168 (3): S. 929–933, 1968.
- [291] D. J. Keeble, S. Wicklein, L. Jin, C. L. Jia, W. Egger und R. Dittmann. Nonstoichiometry accommodation in SrTiO₃ thin films studied by positron annihilation and electron microscopy. *Physical Review B* 87 (19): S. 195 409, 2013.
- [292] B. Jalan, S. J. Allen, G. E. Beltz, P. Moetakef und S. Stemmer. Enhancing the electron mobility of SrTiO₃ with strain. *Applied Physics Letters* 98 (13): S. 132 101, 2011.
- [293] W. B. Jackson und N. M. Amer. Direct measurement of gap-state absorption in hydrogenated amorphous silicon by photothermal deflection spectroscopy. *Physical Review B* 25 (8): S. 5559–5562, 1982.
- [294] K. Vandewal, A. Gadisa, W. D. Oosterbaan, S. Bertho, F. Banishoeib, I. V. Severen, L. Lutsen, T. J. Cleij, D. Vanderzande und J. V. Manca. The Relation Between Open-Circuit Voltage and the Onset of Photocurrent Generation by Charge-Transfer Absorption in Polymer: Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *Advanced Functional Materials* 18 (14): S. 2064–2070, 2008.
- [295] S. D. Wolf, J. Holovsky, S.-J. Moon, P. Löper, B. Niesen, M. Ledinsky, F.-J. Haug, J.-H. Yum und C. Ballif. Organometallic Halide Perovskites: Sharp Optical Absorption Edge and Its Relation to Photovoltaic Performance. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 5 (6): S. 1035–1039, 2014.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Mikrowellenspektrum und Anwendungen.	1
1.2	Eigenschaften eines Zwei-Pol-Filters mit GaAs bzw. BST.	3
1.3	Parallelplatten- und planare Geometrie.	3
2.1	Übersicht zur Einteilung der 32 Kristallklassen.	10
2.2	Temperaturverlauf der Permittivität eines Ferroelektrikums.	11
2.3	Dielektrisches Spektrum nach [39].	15
2.4	Übersicht der verschiedenen Verlustmechanismen eines paraelektrischen Dielektrikums nach [31].	16
2.5	Verlauf der zeitabhängigen Polarisierung.	18
2.6	Debye-Relaxation mit einfacher Relaxationszeit.	19
2.7	Simulation von Impedanzdaten für Debye-Relaxation mit einfacher Relaxationszeit.	20
2.8	Debye-Relaxation mit Verteilungsfunktion der Relaxationszeit	22
2.9	Modell einer V-förmigen Kerbe als Grund für ein CPE.	22
2.10	Schematische Darstellung der Ortslinie in Impedanz-Schreibweise für eine asymmetrische Verteilung von Relaxationszeiten.	24
2.11	Nicht-exponentieller Abfall des Gesamt-Relaxationsstroms aufgrund der Superposition exponentiell abfallender Relaxationsströme.	25
2.12	Schematische Frequenzabhängigkeit von Impedanz Z'' und Modulus M''	27
2.13	Bixbyit-Struktur von Indiumoxid.	30
2.14	Perowskit-Struktur von BST.	32
2.15	Temperaturabhängigkeit der Permittivität von BST.	33
2.16	Schematische Abhängigkeit der Permittivität von dem elektrischen Feld.	34
2.17	Perowskit-Struktur von BST und BST:Fe.	36
2.18	Einfluss der Dotierung auf das jU-Verhalten von BST-Kondensatoren.	37
2.19	Einfluss der Dotierung auf Permittivität, Steuerbarkeit und Q-Faktor von BST-Kondensatoren.	38
2.20	Schematische Darstellung eines Polaronentransports.	39
2.21	IR-Spektrum einer BST-Keramik bei Raumtemperatur.	40
2.22	Grenzflächen BST/Pt und STO:Nb/ITO.	41
2.23	Curie-von Schweidler-Verhalten gemessen an BST-Dünnschichten	43
2.24	XRD und TEM von Pt/BST-Dünnschichten.	44
2.25	Strukturelle Eigenschaften von Pt/BST und Dispersion der Permittivität in Abhängigkeit der Schichtqualität.	45
2.26	Injektions- und Transportmechanismen.	48
2.27	Barrierenbildung an der Metall/n-Halbleiter-Grenzfläche.	48

2.28	Barrierenbildung an der Metall/n-Halbleiter-Grenzfläche mit Oberflächenzuständen.	51
2.29	Schema zur Barrierensenkung an einem Metall/Halbleiter-Kontakt	52
3.1	Schematischer Aufbau der Kathodenzerstäubung.	59
3.2	Darstellung der Informationstiefe von Photoelektronen.	60
3.3	Schematische Beschreibung des Photoemissionsprozesses und Aufbau eines Photoelektronenspektrometers.	62
3.4	Darstellung der Bindungsenergieabstände der Rumpfniveaus in Bezug auf das Valenzbandmaximum für die Elemente von BST.	63
3.5	Schematische Darstellung eines Grenzflächenexperiments.	64
3.6	Vergleich des Spannungsverlaufs für a) Stufen-Modus und b) Puls-Modus.	65
3.7	Vergleich dreier Ersatzschaltbilder mit der gleichen dielektrischen Antwort.	70
3.8	Schematische Darstellung der Impedanz in der Vektorebene und zeitlicher Verlauf der Amplitude von Strom I und Spannung U	70
3.9	Darstellung einfacher Ersatzschaltbilder.	71
3.10	Schematische Beschreibung des Messprinzips der Impedanz.	75
3.11	Schematischer Aufbau zur Impedanzmessung.	76
3.12	Kabelführung Agilent 4294A	76
3.13	Vergleich eines idealen 91 pF Kondensators mit einem Pt/BST:Fe/ITO-System unter Berücksichtigung der Modifikationen an der Kabelführungen.	77
3.14	Kramers-Kronig Test.	78
3.15	Parameter für CNLS-Fit mit Hilfe von LEVMW.	79
4.1	Schematische Darstellung des DAISY-MAT.	80
4.2	Darstellung der Probengeometrie.	83
4.3	Messaufbau an der Probe Station.	84
4.4	Vollständiger Spannungsverlauf einer Strom-/Spannungsmessung im Stufen-Modus.	84
4.5	Darstellung des DC- und AC-Signals bei einer Impedanzmessung.	85
5.1	Darstellung der mittels XPS bestimmten Position des Fermi-niveaus und dem Verhältnis von Ba/Sr für die unterschiedlichen BST-Targets.	89
5.2	Darstellung der mit SIMS gemessenen Fremdatome in BST_{HI} und BST_{LO}	90
5.3	Auftragung des Konzentrationsverhältnisses von B-Platz zu A-Platz für $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ -Dünnschichten.	92
5.4	Bandverlauf von BST_{60}/ITO -Grenzflächen.	95
5.5	Bandverlauf einer BST_{60}/ITO -Grenzfläche	97
6.1	Allgemeiner Verlauf einer IU-Kennlinie.	101
6.2	Auswahl einer repräsentativen IU-Kennlinie.	102
6.3	jU-Kennlinie eines $Pt/BST_{HI}/Pt$ - und eines $Pt/BST:Fe/Pt$ -Systems mit 100 s Haltezeit.	103
6.4	jU-Kennlinie eines $Pt/BST_{HI}/ITO$ -Systems mit 500 s Haltezeit.	105
6.5	Vergleich der jU-Kennlinie von $Pt/BST_{LO}/Elektrode$ -Systemen mit titanreicher oder stöchiometrischer Zusammensetzung.	107

6.6	Charakteristischer jU-Verlauf eines Pt/BST _{HI} /ITO-Systems.	108
6.7	Vergleich von jU-Kennlinien verschiedener BST-Targets.	110
6.8	Vergleich von Pt/BST/ITO-Systemen mit unterschiedlicher Haltezeit je Spannungsschritt.	111
6.9	Auftragung der jU-Kennlinien für Pt/BST/ITO-Systeme abgeschlossen mit den Targets BST _{HI} oder BST _{LO}	113
6.10	Zeitlich wiederholende jU-Messungen an einem Pt/BST _{LO} /ITO-System.	114
6.11	Übersicht der jU-Kennlinien mit verschiedenen Elektrodenmaterialien für den oberen Kontakt.	115
6.12	Temperaturserie von jU-Kennlinien eines Pt/BST _{HI} /ITO-Systems mit einer BST-Schichtdicke von 400 nm.	118
6.13	Temperaturserie von jU-Kennlinien eines Pt/BST _{HI} /ITO-Systems.	119
6.14	Arrhenius-Plots der Pt/BST _{HI} /ITO-Systeme.	120
6.15	Temperaturabhängige Auftragung von jU-Kennlinien eines Pt/BST _{LO} /ITO-Systems.	121
6.16	Verlauf von $Q(f)$ und $Q(U)$ für Pt/BST:Fe/Elektrode-Systeme.	122
7.1	Frequenzabhängige Impedanz eines Pt/BST _{LO} /ITO- und eines Pt/BST _{LO} /Pt-Systems.	129
7.2	Darstellung der zum Anpassen von Impedanzdaten genutzten Ersatzschaltbilder.	133
7.3	Auftragung von Realteil, Betrag des Imaginärteils und Ortslinie in komplexer Ebene für Pt/BST/ITO-Systeme bei positiver DC-Spannung.	134
7.4	Auftragung des Realteils der Impedanz von Pt/BST/Pt-Systemen.	135
7.5	Auftragung von Real- und Imaginärteil der Admittanz für ein Pt/BST _{HI} /ITO-System.	136
7.6	Verlauf der Ortslinie in komplexer Ebene für ein Pt/BST _{HI} /ITO-System bei Injektion über den BST/ITO-Kontakt.	137
7.7	Darstellung der Dipolorientierung zwischen lokalisierten extrinsischen oder intrinsischen Akzeptor- oder Donator-Defektpaaren.	139
7.8	Aufweichung der Bandkante.	140
7.9	Ursachen für eine Aufweichung der Bandkante.	141
7.10	Zustandsdichte im Bereich der „mobility edge“.	142
7.11	Banddiagramm für Pt/BST/Pt- und Pt/BST/ITO-Systeme.	143
7.12	Auftragung des Realteils der Admittanz für ein Pt/BST _{HI} /ITO-System in Abhängigkeit der Temperatur.	145
7.13	Schematischer Vergleich von Debye- und Curie-von Schweidler-Verhalten.	147
7.14	Impedanzmessung an einem Pt/BST _{LO} /Pt-System gemessen einem Agilent im Vergleich zu einem Zahner IM6.	148
7.15	Auftragung der durch Fitten mit LEVMW erhaltenen Werte PHI und T	149
7.16	Auftragung von Q bei 1 MHz, T und PHI für eine Pt/BST:Fe/Pt-Serie mit variierendem Target zu Substrat d_{TS}	151
7.17	Auftragung der durch Fitten mit LEVMW erhaltenen Werte für C_p gegen R_p und PHI gegen R_s	152
7.18	Auftragung von $Q(f)$ für Pt/BST/ITO-Systeme mit verschiedenen BST-Targets.	153
7.19	Verlauf des Phasenwinkels θ mit der Frequenz für Pt/BST _{HI} /ITO-Systeme.	155

7.20	Verlauf von $C(U)$ und $\epsilon_r(E)$ für ein Pt/BST _{HI} /Pt- und ein Pt/BST _{HI} /ITO-System. . . .	156
7.21	Eigenschaften von BST-Dünnschichtkondensatoren in Bezug auf Permittivität, Qualitätsfaktor und Steuerbarkeit.	158
7.22	Verlauf von $Q(f)$ und $Q(U)$ für Pt/BST:Fe/Elektrode-Systeme.	160
8.1	Übersicht der jU-Kennlinien mit ITO als oberes Elektrodenmaterial und Variation der BST-Schichtdicke.	167
8.2	Auftragung zur Bestimmung von m_d und eine empirische Abschätzung der Ladungsträgerbeweglichkeit in BST.	168
8.3	Übersicht der ausgewählten Pt/BST _{HI} /ITO-Systeme für die numerische Simulation. . .	170
8.4	Auftragung der simulierten Werte von Potential $\varphi(x)$, Feld $E(x)$ und Ladungsträgerdichte $n(x)$ in Abhängigkeit des Abstands von der Kathode.	173
8.5	Vergleich der jU-Kennlinien aus Simulationen und analytischer Lösung.	174
8.6	Feldverlauf, Spannung und Ladungsträgerkonzentration bei $\varphi_B = 0,10$ eV.	176
8.7	Feldverlauf, Spannung und Ladungsträgerkonzentration bei $\varphi_B = 0,15$ eV.	176
8.8	Simulation der jU-Kennlinien mit verschiedenen Barrierenhöhen für die Elektronen. .	178
8.9	Auftragung der Lage des Ferminiveaus zur Simulation eines Bandverlaufs eines Pt/BST _{HI} /ITO-Systems.	179
8.10	Schematischer Verlauf der Ladungsträgerdichte eines Pt/BST _{HI} /ITO-Systems bei Ladungsträgerinjektion über den BST/ITO-Kontakt.	181
8.11	Vergleich von Simulationen mit und ohne feldabhängige Permittivität.	183
8.12	Übersicht der für die Simulation möglichen Ladungsträgerkategorien.	185
8.13	Einfluss des Ferminiveaus auf die Beweglichkeit.	186
8.14	Einfluss von Fallenzuständen unterhalb des Ferminiveaus auf m_U	187
8.15	Einfluss von Fallenzuständen oberhalb des Ferminiveaus auf m_U	189
8.16	Einfluss des elektrischen Feldes auf die Beweglichkeit.	190
8.17	Einfluss des Ferminiveaus auf die Mobilität.	193
8.18	Vergleich der Simulationen von jU-Kennlinien unter Annahme einer variablen Ladungsträgerbeweglichkeit.	194
8.19	Simulation von Beweglichkeit und Position des Quasi-Fermi-niveaus in Abhängigkeit der maximalen Beweglichkeit.	196
8.20	Simulation von jU-Kennlinien mit einer Variation der maximalen Beweglichkeit. . . .	197
8.21	jU-Kennlinie und m_U mit Variation der minimalen Beweglichkeit.	198
8.22	Verlauf der Zustandsdichte (DOS) und der Beweglichkeit μ in Abhängigkeit der energetischen Lage eine Zustands.	199
8.23	Simulation von jU-Kennlinien mit einer Variation der Gewichtung κ	200
8.24	Auftragung simulierter Werte von Beweglichkeit und Fermi-niveau in Abhängigkeit vom Abstand von der Kathode	201
8.25	jU-Simulation mit variablem μ_{\max}	203
8.26	Simulation von jU-Kennlinien mit einer Variation der effektiven Masse.	204

8.27	Verdeutlichung der Einflussnahme der Fallenzustände mit $E_{Fn} > E_{trap}$ für alle x (ausgedrückt über $n_{ext,trap}$) und der feldabhängigen Permittivität $\epsilon_r(E)$ auf den Verlauf einer optimierten Simulation mit den Simulationsparametern des Pt/BST _{HI} /ITO-Systems mit einer BST-Schichtdicke von 200 nm (Tabelle 8.3).	210
8.28	Vergleich der jU-Kennlinie und Auftragung von m_U von Simulation und Messung eines Pt/BST _{HI} /ITO-Systems mit einer BST-Schichtdicke von 150 nm. Die Simulationsparameter sind in Tabelle 8.3 aufgelistet.	212
8.29	Vergleich der jU-Kennlinie und Auftragung von m_U von Simulation und Messung eines Pt/BST _{HI} /ITO-Systems mit einer BST-Schichtdicke von 200 nm. Die Simulationsparameter sind in Tabelle 8.3 aufgelistet.	212
8.30	Vergleich der jU-Kennlinie und Auftragung von m_U von Simulation und Messung eines Pt/BST _{HI} /ITO-Systems mit einer BST-Schichtdicke von 350 nm. Die Simulationsparameter sind in Tabelle 8.3 aufgelistet.	214
8.31	Vergleich der jU-Kennlinie und Auftragung von m_U von Simulation und Messung eines Pt/BST _{HI} /ITO-Systems mit einer BST-Schichtdicke von 525 nm. Die Simulationsparameter sind in Tabelle 8.3 aufgelistet.	214
8.32	Röntgen-Diffraktogramme von den BST _{HI} -Dünnschichten, deren jU-Charakteristika zum Abgleich mit den Simulationen von raumladungsbegrenzten Strömen genutzt wurden.	216
9.1	Zusammenfassung der strukturellen Erkenntnisse.	219
9.2	Zusammenfassung der Injektionseigenschaften.	220
9.3	Zusammenfassung der Messergebnisse zur Aufstellung des Verlaufs der Zustandsdichte im Bereich des Leitungsbandminimums.	221
9.4	Zusammenfassung der numerischen Simulationen.	223

Tabellenverzeichnis

2.1	Parameter zur Simulation der Impedanzdaten mit Debye-Relaxation.	20
2.2	Übersicht der Theorien mit einer Verteilung von Relaxationszeiten.	27
4.1	Parameter zur Schichtherstellung mittels Kathodenzerstäubung.	81
4.2	Angabe der Sensitivitätsfaktoren für die betrachteten Elemente.	83
6.1	Spanne von m_U für verschiedene Elektrodenmaterialien.	115
6.2	Übersicht der erhaltenen Aktivierungsenergien.	121
7.1	Liste der Parameter a and b für den Fit der feldabhängigen relativen Permittivität. . .	156
8.1	Ausgangsparameter für die numerischen Simulationen von jU -Kennlinien, die sich durch ideale raumladungsbegrenzte Ströme auszeichnen.	172
8.2	Übersicht über die für die Simulation raumladungsbegrenzter Ströme zu berücksichtigenden Prozesse und die vorgestellten Auswirkungen auf die jU -Charakteristik. Die mit \checkmark gekennzeichneten Einflüsse werden für die abschließenden Simulationen der jU -Kennlinien von Pt/BST _{HI} /ITO-Systemen genutzt. Die mit \times gekennzeichneten Prozesse wurden verworfen.	206
8.3	Parameter für die Simulation der Pt/BST _{HI} /ITO-Systeme mit BST-Schichtdicke zwischen 250 nm und 525 nm.	211

Teil III

Anhang

A XP-Spektren

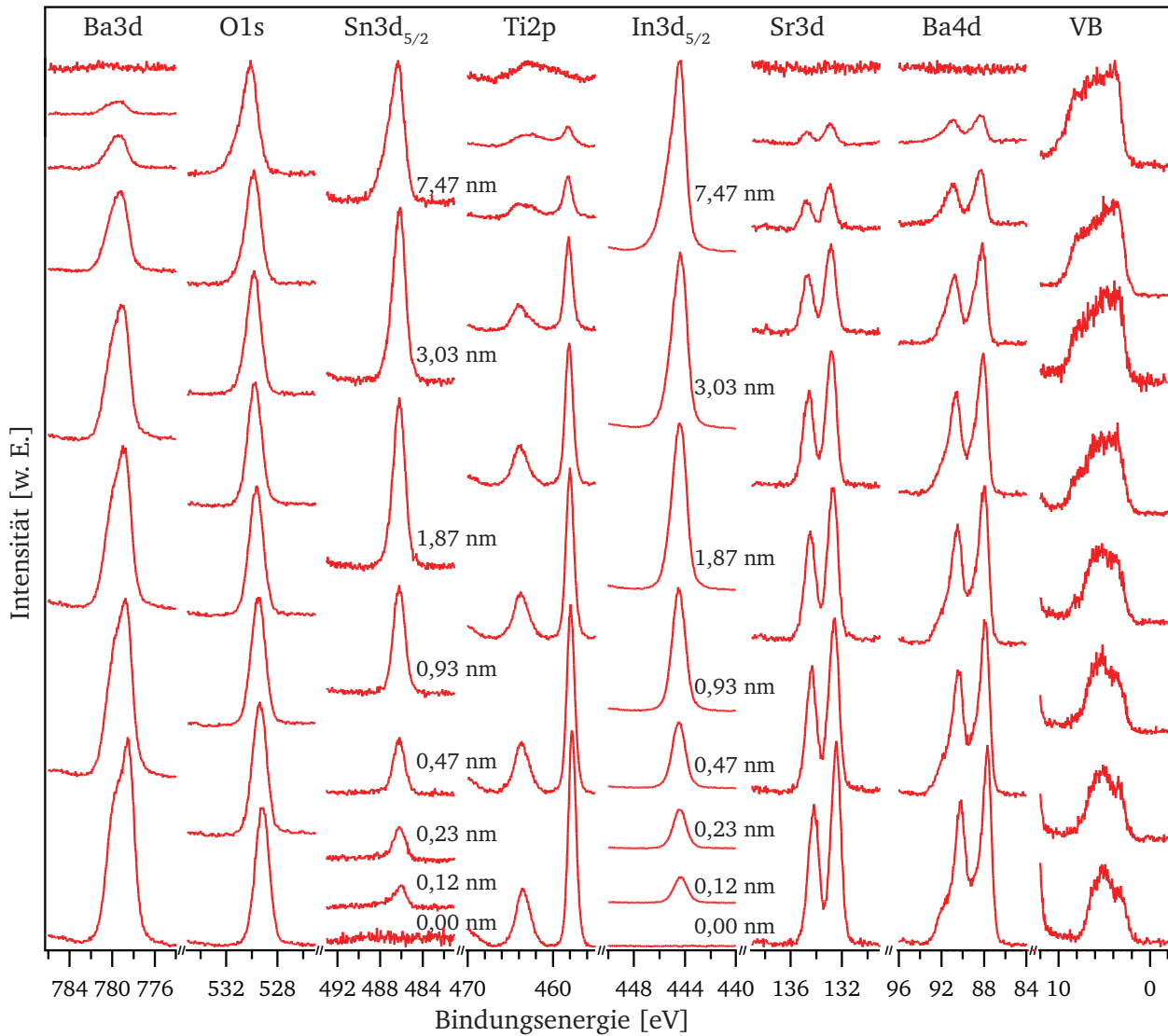


Abbildung A.1: Mit XPS aufgenommene Spektren einer BST_{LO}/ITO-Grenzfläche. Die Zusammensetzung des BST-Targets ist Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃. Die BST-Dünnschicht ist titanreich. Als Substrat für die BST-Schicht wurde eine Schichtreihenfolge bestehend aus Al₂O₃/Pt genutzt.

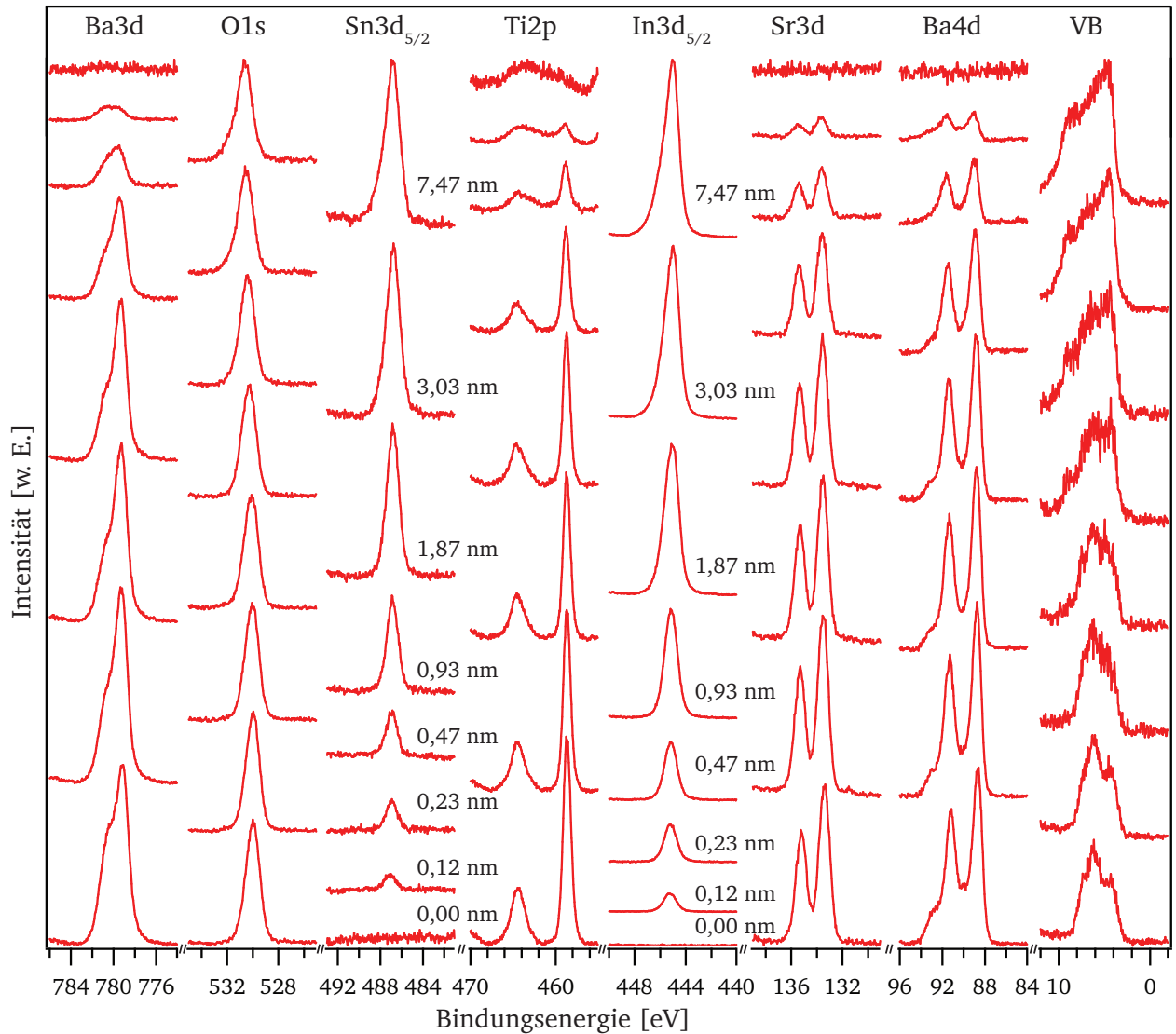


Abbildung A.2: Mit XPS aufgenommene Spektren einer $\text{BST}_{10}/\text{ITO}$ -Grenzfläche. Die Zusammensetzung des BST-Targets ist $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$. Die BST-Dünnschicht ist stöchiometrisch. Als Substrat für die BST-Schicht wurde eine Schichtreihenfolge bestehend aus $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ genutzt.

B Probenübersicht

Tabelle B.1: Überblick der Pt/BST/Elektrode-Systeme mit injizierenden Elektroden. Hierbei sind p der Gesamtdruck, d_{TS} der Abstand von Target zu Substrat und d die Schichtdicke der BST-Dünnschicht. Die Bezeichnung TiO_2/Pt wird als Abkürzung für die kommerziellen $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ -Substrate genutzt. Mit * gekennzeichnete Schichten wurden bei Raumtemperatur abgeschieden und mit ** gekennzeichnete Schichten wurden in-situ auf BST-abgeschieden.

Datum	Proben-bezeichnung	untere Elektrode	Target-material	obere Elektrode	Ba/Sr-Verhältnis	p [Pa]	d_{TS} [cm]	d [nm]	Rate [nm/min]
110314	ATO_1	$\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{ATO}$	BST11	ATO	60/40	4	6,2	300	2,7
110314	ATO_2	TiO_2/Pt	BST11	ATO	60/40	4	6,2	300	2,7
100908	PBI_300	TiO_2/Pt	BST3	ITO	60/40	4	6,2	300	4,8
100930	PBI_400	TiO_2/Pt	BST3	ITO	60/40	4	6,2	400	4,8
101006	PBI_200	TiO_2/Pt	BST3	ITO	60/40	4	6,2	200	4,8
101006	PBI_150	TiO_2/Pt	BST3	ITO	60/40	4	6,2	150	4,8
101111	PBI_B_300	TiO_2/Pt	BST3	ITO	60/40	4	6,2	300	4,8
101111	PBI_C_300	TiO_2/Pt	BST3	ITO	60/40	4	6,2	300	4,8
101118	PBI_250	TiO_2/Pt	BST3	ITO	60/40	4	6,2	250	4,8
101118	PBI_525	TiO_2/Pt	BST3	ITO	60/40	4	8,2	525	2,2
101206	PBI_350	TiO_2/Pt	BST11	ITO	60/40	4	6,2	350	5,6
101213	PBI_510	TiO_2/Pt	BST11	ITO	60/40	4	8,2	510	2,8
110505	TB001	TiO_2/Pt	BST11	ITO*	60/40	4	8,2	300	1,6
110505	TB002	TiO_2/Pt	BST11	ITO	60/40	4	8,2	300	1,6
110523	TB006	TiO_2/Pt	BST6	ITO	10/90	4	6	284	1,6
110718	TB008	TiO_2/Pt	BST14	ITO	10/90	4	6	162	1,5
110815	TB011	TiO_2/Pt	BST12	ITO	60/40	4	8,2	147	1,6
110817	TB014	TiO_2/Pt	BST12	ITO	60/40	4	8,2	342	1,9
111006	TB017	TiO_2/Pt	BST12	ITO**	60/40	4	8,2	340	1,9
111030	TB020	TiO_2/Pt	BST12	ITO	60/40	4	8,2	265	1,8
111109	TB022	TiO_2/Pt	BST12	ITO	60/40	4	8,2	255	1,7
111214	TB025	TiO_2/Pt	BST12	ITO	60/40	5	7,5	240	2,0
120118	TB027	TiO_2/Pt	BST12	ITO	60/40	4	6,2	275	3,7
120525	TB032a	TiO_2/Pt	BST12	ITO	60/40	5	10,5	325	0,6
120525	TB033a	TiO_2/Pt	BST12	ITO	60/40	5	10,5	318	0,6
120525	TB034	TiO_2/Pt	BST12	ITO	60/40	4	6,2	350	3,5
120531	TB036	TiO_2/Pt	BST12	ITO	60/40	4	6,2	320	3,2
130307	TB044	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$	BST12	ITO	60/40	4	10	300	0,8
130730	TB054	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$	BST12	ITO	60/40	4	10	300	0,8
130711	TB003	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$	BST:Fe	ITO	60/40	4	6,3	322	3,6
130712	TP005	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$	BST:Fe	ITO	60/40	4	5	295	4,9
130716	TP007	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$	BST:Fe	ITO	60/40	4	7,5	364	2,3
130723	TP009	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$	BST:Fe	ITO	60/40	4	10	363	0,9
130725	TP011	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$	BST:Fe	ITO	60/40	4	8,8	394	1,4
120213	TB030	TiO_2/Pt	BST12	Nb	60/40	5	7,5	303	2,0
110330	PBT	TiO_2/Pt	BST11	Ta	60/40	4	6,2	300	1,6
110330	PBTP	TiO_2/Pt	BST11	Ta/Pt	60/40	4	6,2	300	1,6

Tabelle B.2: Überblick der Pt/BST/Elektrode-Systeme mit injizierenden Elektroden. Hierbei sind p der Gesamtdruck, d_{TS} der Abstand von Target zu Substrat und d die Schichtdicke der BST-Dünnschicht. Die Bezeichnung TiO_2/Pt wird als Abkürzung für die kommerziellen $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ -Substrate genutzt. Mit * gekennzeichnete Schichten wurden bei Raumtemperatur abgeschieden und mit ** gekennzeichnete Schichten wurden in-situ auf BST-abgeschieden.

Datum	Proben- bezeichnung	untere Elektrode	Target- material	obere Elektrode	Ba/Sr- Verhältnis	p [Pa]	d_{TS} [cm]	d [nm]	Rate [nm/min]
110522	TB004	TiO_2/Pt	BST11	Pt	60/40	4	8,2	288	1,6
110523	TB005	TiO_2/Pt	BST6	Pt	10/90	4	6	283	1,6
110718	TB007	TiO_2/Pt	BST14	Pt	10/90	4	6	162	1,5
110815	TB012	TiO_2/Pt	BST12	Pt	60/40	4	8,2	147	1,6
110817	TB015	TiO_2/Pt	BST12	Pt	60/40	4	8,2	345	1,9
111030	TB018	TiO_2/Pt	BST12	Pt**	60/40	4	8,2	270	1,8
111030	TB019	TiO_2/Pt	BST12	Pt	60/40	4	8,2	270	1,8
111109	TB021	TiO_2/Pt	BST12	Pt	60/40	4	8,2	255	1,7
111121	TB023	TiO_2/Pt	BST12	Pt	60/40	4	10	270	0,9
111124	TB024	TiO_2/Pt	BST12	Pt	60/40	5	10,5	190	0,6
111214	TB026	TiO_2/Pt	BST12	Pt	60/40	5	7,5	234	2,0
120118	TB028	TiO_2/Pt	BST12	Pt	60/40	4	6,2	260	3,5
120525	TB032b	TiO_2/Pt	BST12	Pt	60/40	5	10,5	325	0,6
120525	TB033b	TiO_2/Pt	BST12	Pt	60/40	5	10,5	318	0,6
120525	TB035	TiO_2/Pt	BST12	Pt	60/40	4	6,2	350	3,5
120531	TB037	TiO_2/Pt	BST12	Pt	60/40	4	10	300	0,8
130307	TB046	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$	BST12	Pt	60/40	5	7,5	317	2,1
130711	TB002	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$	BST:Fe	Pt	60/40	4	6,3	325	3,6
130712	TP004	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$	BST:Fe	Pt	60/40	4	5	300	5,0
130716	TP006	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$	BST:Fe	Pt	60/40	4	7,5	366	2,3
130723	TP008	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$	BST:Fe	Pt	60/40	4	10	361	0,9
130725	TP010	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$	BST:Fe	Pt	60/40	4	8,8	406	1,4
120213	TB031	TiO_2/Pt	BST12	RuO_2	60/40	5	7,5	317	2,1

C Gedankenexperiment zur Ladungsträgerdiffusion am Pt/BST-Kontakt

Direkt am BST/Pt-Kontakt eines Pt/BST/ITO-Systems wird aufgrund der Elektronenbarriere von $\varphi_B = 1,0 \text{ eV}$ eine Ladungsträgerdichte von $n \approx 10^4 \text{ cm}^{-3}$ erwartet. Diese Ladungsträgerdichte ist weitaus geringer als die innerhalb der BST-Dünnschicht berechnete Ladungsträgerdichte von $n \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (siehe Abbildung 8.7) bei Injektion von Ladungsträgern über den BST/ITO-Kontakt. Im Folgenden soll betrachtet werden, unter welchen Umständen bzw. in welchem räumlichen Bereich eine Ladungsträgerkonzentration von $n \approx 10^4 \text{ cm}^{-3}$ wahrscheinlich ist.

Den Ausgangspunkt für diese Überlegungen bildet das aus einer Messung eines Pt/BST/ITO-Systems ermittelte elektrische Feld E , um eine bestimmte Stromdichte j aufzubauen. Aus Simulationen ergibt sich bei $j = 1 \text{ A/cm}^2$ ein typischer Wert des elektrischen Feldes von $E = 10^6 \text{ V/cm}$. Sollte nun ausschließlich Driftstrom an der Anode vorliegen, so kann anhand dieser Werte sowie $n = 10^4 \text{ cm}^{-3}$ aus Gleichung C-1 die Beweglichkeit μ als einzige Unbekannte bestimmt werden:

$$j_{\text{Drift}} = en\mu E \Rightarrow \mu = \frac{j}{enE} = \frac{10^4 \frac{\text{A}}{\text{m}^2}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ As} \cdot 10^{10} \text{ m}^{-3} \cdot 10^8 \frac{\text{V}}{\text{m}}} \approx 10^9 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}} \quad (\text{C-1})$$

Da die berechnete Beweglichkeit viele Größenordnungen oberhalb des erwarteten Bereichs von etwa $\mu = 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ liegt, kann der Gesamtstrom somit nicht allein aus dem Driftanteil bestehen. Im nächsten Schritt wird daher der mögliche Driftstrom bei bekannten Werten für die Ladungsträgerdichte n und elektrischem Feld E sowie einer Beweglichkeit von $\mu = 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ berechnet:

$$j_{\text{Drift}} = en\mu E = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ As} \cdot 10^{10} \text{ m}^{-3} \cdot 10^8 \frac{\text{V}}{\text{m}} \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{Vs}} = 1,6 \cdot 10^{-9} \frac{\text{A}}{\text{m}^2} \quad (\text{C-2})$$

Der errechnete Driftstrom ist im Vergleich zum Gesamtstrom vernachlässigbar klein. Folglich kann erwartet werden, dass sich die Gesamtstromdichte an der Anode bei $n = 10^4 \text{ cm}^{-3}$ beinahe ausschließlich aus dem Diffusionsstrom zusammensetzen muss. Wird der Driftstrom vernachlässigt, so lässt sich Gleichung C-3 aufstellen.

$$j_{\text{ges}} = 10^4 \frac{\text{A}}{\text{m}^2} \Rightarrow j_{\text{Drift}} \ll j_{\text{ges}} \Rightarrow j_{\text{ges}} = j_{\text{Diff}} = k_B T \mu \frac{\partial n}{\partial x} \quad (\text{C-3})$$

Da nun in Gleichung C-3 ausschließlich der Gradient der Ladungsträgerdichte $\partial n/\partial x$ unbekannt ist, kann dieser nach Gleichung C-4 berechnet werden.

$$\frac{\partial n}{\partial x} = \frac{j_{\text{ges}}}{k_B T \mu} = \frac{10^4 \frac{\text{A}}{\text{m}^2}}{1,4 \cdot 10^{-23} \frac{\text{VA}_s}{\text{K}} \cdot 300 \text{K} \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{Vs}}} = 10^{33} \text{m}^{-4} \quad (\text{C-4})$$

Es ergibt sich ein extrem hoher Gradient der Ladungsträgerdichte. Anhand dieses Gradienten kann nun abgeschätzt werden, in welcher Entfernung von der Anode sich die Ladungsträgerdichte von $n = 10^4 \text{cm}^{-3}$ an der Anode an die über die Ausgangswertsimulation berechnete Ladungsträgerdichte von etwa $n = 10^{18} \text{cm}^{-3}$ innerhalb einer BST-Dünnschicht angepasst hat.

$$\partial x = \frac{\partial n}{10^{33} \text{m}^{-4}} = \frac{10^{24} \text{m}^{-3}}{10^{33} \text{m}^{-4}} = 10^{-10} \text{m} = 0,1 \text{nm} \quad (\text{C-5})$$

Nach dieser Berechnung sollte die Angleichung der Ladungsträgerdichte innerhalb von 0,1 nm erfolgen. Dieser Abstand beträgt nur 25 % der Gitterkonstante von $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ von 0,3965 nm (ICDD pdf file 00-034-0411) und ist somit unphysikalisch klein. Daraus kann geschlossen werden, dass die geringe Ladungsträgerdichte an der Anode (BST/Pt-Kontakt) aufgrund von hoher Ladungsträgerdiffusion nur eine untergeordnete Rolle spielt. Somit kann darauf geschlossen werden, dass die Ladungsträgerdichte am BST/Pt-Kontakt nicht als Randbedingung berücksichtigt werden muss. Ferner erklärt der hohe Gradient der Ladungsträgerdichte die mit dem „solver“ bvp4c auftretenden Probleme, da dieser nicht für derart hohe Veränderungen einzelner Parameter ausgelegt ist.

D Programmcode

```
function sweep_parameter_SCLC_Eabh
close all
global n0 samplename e1 meff eps0 m0 hq temp kb epsa epsb kbT
global i2 voltage J_list2 phil Tt muefactor thickness h ntrap
global muemax muemin voltage3 slopetab2 NC eps ntrapmax
e1=1.602176565e-19; %C %constants
eps0=8.854187817e-12; %As/Vm
m0=9.10938291e-31; %kg
hq=1.054571726e-34; %Js
kb=1.3806503e-23; %J/K
h=hq*2*pi; %Js
samplename='SIM200_0x_'; %values to set all sims
thickness=200e-9;
temp=300;
kbT=kb*temp/e1;
meff=2.3;
muemax=1.1e-3;
muemin=7.5e-13;
epsa=7.639e7; %V/m
epsb=1.287e10; %V/m
NC=2.*(2.*pi.*meff.*m0.*kb.*temp./(hq./2./pi).^2).^1.5;
eps=400;
n0=0;%9e22;
phil=0.01;
Tt=460;
ntrap=3.5e23;
ntrapmax=0;
muefactor=5;
global ntrapmax1 Tt1 trapoffset1 ntrapmax2 Tt2 trapoffset2 ntrapmax3 Tt3 trapoffset3
ntrapmax1=0;
Tt1=650;
trapoffset1=0;
ntrapmax2=0;
Tt2=70;
trapoffset2=0.17;
ntrapmax3=0;
Tt3=40;
trapoffset3=1;
color2='rgbcm'; %5 Punkte
names={'a' 'b' 'c' 'd' 'e'};
i2=1;
    test_JU_Eabh
    figure(666)
    loglog(voltage,J_list2,'r')
    hold on
    figure(667)
    semilogx(voltage3,slopetab2,'x-')
    hold on
%-----
function test_JU_Eabh
J_list=logspace(-1.5,2.7,20);
J_list=round(J_list*1000)/1000;
global J xxnum yynum i color E0 voltage J_list2 i2 e1 meff nl eps0
global m0 temp kb muemax phil Jset voltage12 voltage3 slopetab2 samplename
```

```

global muemin epsa epsb nges muefactor EFnx
color='rgbcm'; %5 Punkte
color='rrrrggggbbbbbccccmmmm'; %20 Punkte
global yyncount energie_list e h
e = 0:0.001:5;
energie_list = -1:0.001:1;
for i=1:length(energie_list)
    energie=energie_list(i);
    fun= sqrt(e).*((1+exp(e1.*(e-energie)./(kb*temp))).^-1);
    fdi= trapz(e,fun);
    y = fdi.*e1^(3/2)*sqrt(2)/pi^2/(h/2/pi)^3*(meff*m0)^(3/2);
    yyncount(i)=y;
end
for i=1:length(J_list)
    energie=-phil;
    fun= sqrt(e).*((1+exp(e1.*(e-energie)./(kb*temp))).^-1);
    fdi= trapz(e,fun);
    nlstart = fdi.*e1^(3/2)*sqrt(2)/pi^2/(h/2/pi)^3*(meff*m0)^(3/2);
    J=J_list(i);
    Jset=J;
    mue=(muemax-muemin).*exp(-phil.*e1.*muefactor./kb./temp)+muemin;
    E0=J./e1./nlstart./mue;
    if E0>1e9
        E0=1e9;
    end
    epsr=epsb./sqrt(epsa.^2+(E0).^2);
    phicorr=sqrt(e1.*E0./4./pi./epsr./eps0);
    phiend=phil-phicorr;
    if phiend<0
        phiend=0.001;
    end
    energie=-phiend;
    fun= sqrt(e).*((1+exp(e1.*(e-energie)./(kb*temp))).^-1);
    fdi= trapz(e,fun);
    nl = fdi.*e1^(3/2)*sqrt(2)/pi^2/(h/2/pi)^3*(meff*m0)^(3/2);
    mue=(muemax-muemin).*exp(-phiend.*e1.*muefactor./kb./temp)+muemin;
    E0=J./e1./nl./mue;
    if E0<0
        E0=0;
    end
    nges=nl;
    EFnx=phiend;
    SCLC4_Eabh
    testing(i)=length(xxnum);
    voltage(i)=-yynum(length(xxnum)); %+phi0;
    E0cal(i)=E0;
    nlcal(i)=nl;
    phicorr(i)=phicorr;
end
voltage
voltage12
J_list2=J_list.*1e-4;
hFig2 = figure(20+i2);
set(hFig2, 'Position', [300 100 1000 400])
subplot(1,2,1);loglog(voltage,J_list2,'o-')
title(['jU Kennlinie von ' num2str(J_list2(1)) ' bis ' num2str(J_list2(i)) '
A/cm^2'])
ylabel('Stromstärke [A/cm^2]')

```

```

xlabel('Spannung [V]')
for j=1:i-1
    slopetab(j)=(log(J_list(j+1))-log(J_list(j)))/(log(voltage(j+1))-log(voltage(j)));
    voltage2=voltage(2:length(voltage));
end
slopetab2=diff(log(J_list))./diff(log(voltage));
voltage3=voltage(2:length(voltage));
subplot(1,2,2);semilogx(voltage2,slopetab,'-',voltage3,slopetab2,'*')
hold on
figure(31)
subplot(1,2,1);loglog(J_list2,E0cal,'o-')
ylabel('E-Feld an der Kathode [V/m]')
xlabel('Stromdichte [A/cm^2]')
hold on
subplot(1,2,2);loglog(J_list2,phicorrca,'o-')
ylabel('Absenkung der Schottkybarrier [eV]')
xlabel('Stromdichte [A/cm^2]')
hold on
if i2==1
    fileend='.txt';
    ivname='00jU_a';
% Speichern in txt file für Igor
A=cat(2,J_list2',voltage',E0cal',nlcal',phicorrca');
[nrows,ncols]=size(A);
filename =[samplename ivname fileend];
fid=fopen(filename, 'w');
head={samplename 'current' samplename 'voltage' samplename 'E0cal' samplename 'nlcal'
samplename 'phicorrca'};
fprintf(fid,'%s%s %s%s %s%s %s%s %s%s\n',head{1,:});
for row=1:nrows
    fprintf(fid,'%d %d %d %d %d\n',A(row,:));
end
fclose(fid);
fileend='.txt';
ivname='00jU_b';
% Speichern in txt file für Igor
A=cat(2,slopetab2',voltage3');
[nrows,ncols]=size(A);
filename =[samplename ivname fileend];
fid=fopen(filename, 'w');
head={samplename 'slope' samplename 'voltageslope'};
fprintf(fid,'%s%s %s%s\n',head{1,:});
for row=1:nrows
    fprintf(fid,'%d %d\n',A(row,:));
end
fclose(fid);
end
%-----
function SCLC4_Eabh %[xx,yy,dyy,J]
global J eps0 rhotab el i EFnoutok
global nges n0 mue muemax muemin xxnum yynum color i2
global meff m0 kb temp kbT hq Ef Ec NC epsa epsb samplename
global muechange ncurrout niout muechangeout epsrout mueout n0out EFnout
global ncurroutok nioutok muechangeoutok epsroutok mueoutok n0outok
global ntrapout nspaceout ngesout E0 phi0 nout nl eps xxnum2
global thetaout mueeffout startx thickness
nout=0;
phi0=0;

```

```

muechange=1;
nges=nl;
Ef=0;
Ec=0.6;
startx=4e-10;
xlow=0; xhigh=thickness;
xx=xlow:1e-9:xhigh;
NC=2.*(2.*pi.*meff.*m0.*kb.*temp./(hq./2./pi).^2).^1.5;
options = odeset('RelTol',1e-6,'Stats','on','RelTol',1e-6);
sol = ode45tb(@bvp5ode,[startx thickness],[phi0 E0],options)
xxnum=sol.x;
yynum=sol.y(1,:);
dyynum=sol.y(2,:);
ncurroutok=ncurrout(1:length(xxnum));
nioutok=niout(1:length(xxnum));
epsroutok=epsrout(1:length(xxnum));
muechangeoutok=muechangeout(1:length(xxnum));
mueoutok=mueout(1:length(xxnum));
n0outok=n0out(1:length(xxnum));
EFnoutok=EFnout(1:length(xxnum));
ntrapoutok=ntrapout(1:length(xxnum));
nspacoutok=nspacout(1:length(xxnum));
ngesoutok=ngesout(1:length(xxnum));
thetaoutok=thetaout(1:length(xxnum));
mueeffoutok=mueeffout(1:length(xxnum));
testab=sol.extdata;
hFig = figure(i2);
set(hFig, 'Position', [30 90 1200 800])
  epstab=epsb./sqrt(epsa.^2+(dyynum).^2);
  subplot(2,4,6);plot(xxnum,epsroutok,color(i))
  ylabel('Permittivität []')
  xlabel('Abstand von Kathode [m]')
  hold on
  yy=2./3.*sqrt(2.*J./eps./eps0./muemax).*xx.^(3./2);
  dyy=sqrt(2.*J./eps./eps0./muemax.*xx);
  subplot(2,4,1); %p=plot(xx,yy,'*');
  plot(sol.x,sol.y(1,:)-phi0,color(i))
  ylabel('Potential [V]')
  xlabel('Abstand von Kathode [m]')
  hold on
  subplot(2,4,2); plot(sol.x,sol.y(2,:),color(i))
  title(['Verlauf der Feldstärke bei ' num2str(J) ' A/m^2'])
  ylabel('Feldstärke [V/m]')
  xlabel('Abstand von Kathode [m]')
  hold on
  rhotab=eps.*eps0.*diff(dyynum)./diff(xxnum);
  xxnum2=xxnum(2:length(xxnum));
  subplot(2,4,3); loglog(xxnum2,ncurroutok,color(i))
  ylabel('ncurr [1/m^3]')
  xlabel('Abstand von Kathode [m]')
  hold on
  subplot(2,4,4); ncurrtab=J./e1./mueoutok./dyynum;
  n0tab(1:length(xxnum))=n0;
  loglog(xxnum,nioutok,'o-')
  ylabel('nioutok [1/m^3]')
  xlabel('Abstand von Kathode [m]')
  hold on
  EFtest=kbT*log(ncurrtab/NC);

```



```

figure(954)
    subplot(1,3,1); loglog(xxnum,ntrapoutok,color(i))
    ylabel('ntrapout')
    hold on
    xlabel('Abstand von Kathode')
    subplot(1,3,2); semilogx(xxnum,thetaoutok,color(i))
    ylabel('thetaoutok')
    xlabel('Abstand von Kathode')
    hold on
    subplot(1,3,3); loglog(xxnum,mueeffoutok,color(i))
    ylabel('mueeffoutok')
    xlabel('Abstand von Kathode')
    hold on
%-----
function dydx = bvp5ode(x,y)
global J eps0 rho e1 ncurr epsr Jset theta mueeff
global nges n0 ni ntrap mue muemax muemin muechange Tt
global kb temp epsa epsb EFn ntrapmax nspace nout EFnout
global muefactor ngesset startx nspaceout
global yyncount energie_list EFnx
J=Jset;
if x==startx
    ngesset=nges;
end
muechange=2;
epsr=epsb./sqrt(epsa.^2+(y(2)).^2); %field-dependent mobility
if nout>1;
if EFn>EFnout(nout)
    EFn=EFnout(nout);
end
end
EFn =interp1(yyncount,energie_list,nges,'spline');
if nout>1;
if EFn>EFnout(nout)
    EFn=EFnout(nout);
end
end
EFnx=EFn;
mue=(muemax-muemin).*exp(muefactor.*EFn.*e1./kb./temp)+muemin;
ntrapl=ntrapmax.*exp(EFn.*e1./kb./Tt);
nspace=J./e1./mue./y(2)-n0+ntrap;
if nout>1;
if nspace>nspaceout(nout)
    nspace=nspaceout(nout);
end
end
ncurr=nspace+n0-ntrap;
ni=ncurr-n0; %Ladungen die durch Injektion im Bauteil sind, tragen somit zum Feld bei
nges=ni+ntrap+n0; %alle Ladungsträger injbew, injunbew, vorhandenbew
theta=(ncurr)/(nges); %Anteil freier injizierter von injizierter Ladung
mueeff=mue.*theta; %effektive Beweglichkeit (mittlere Beweglichkeit)
if nges>ngesset
    nges=ngesset;
end
rho=nspace.*e1;
dydx =[-y(2)
        rho./epsr./eps0];

```

Danksagung

Die Danksagung ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.



Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

Publikationen

- 2010 S. Li, C. Ghinea, T. J. M. Bayer, M. Motzko, R. Schafranek und A. Klein. Electrical properties of (Ba,Sr)TiO₃ thin films with Pt and ITO electrodes: dielectric and rectifying behaviour. *Journal of Physics-Condensed Matter* 23 (33), 2011.
- 2012 M. V. Hohmann, P. Ágoston, A. Wachau, T. J. M. Bayer, J. Brötz, K. Albe und A. Klein. Orientation dependent ionization potential of In₂O₃: a natural source for inhomogeneous barrier formation at electrode interfaces in organic electronics. *Journal of Physics: Condensed Matter* 23 (33): S. 334 203, 2011.
- 2012 T. J. M. Bayer, A. Wachau, A. Fuchs, J. Deuermeier und A. Klein. Atomic Layer Deposition of Al₂O₃ onto Sn-Doped In₂O₃: Absence of Self-Limited Adsorption during Initial Growth by Oxygen Diffusion from the Substrate and Band Offset Modification by Fermi Level Pinning in Al₂O₃. *Chemistry of Materials* 24 (23): S. 4503–4510, 2012.
- 2014 S. Li, F. Chen, R. Schafranek, T. J. M. Bayer, K. Rachut, A. Fuchs, S. Siol, M. Weidner, M. Hohmann, V. Pfeifer, J. Morasch, C. Ghinea, E. Arveux, R. Günzler, J. Gassmann, C. Körber, Y. Gassenbauer, F. Säuberlich, G. V. Rao, S. Payan, M. Maglione, C. Chirila, L. Pintilie, L. Jia, K. Ellmer, M. Naderer, K. Reichmann, U. Böttger, S. Schmelzer, R. C. Frunza, H. Uršič, B. Malič, W.-B. Wu, P. Erhart und A. Klein. Intrinsic energy band alignment of functional oxides. *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* S. n/a–n/a, 2014.

Konferenzbeiträge

- 2010 Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (Regensburg, Deutschland): Energy level alignment and electric and dielectric properties of (Ba,Sr)TiO₃ with Sn-doped In₂O₃ (ITO) electrodes – Vortrag
Electroceramics XII (Trondheim, Norwegen): Energy level alignment and electric and dielectric properties of (Ba,Sr)TiO₃ with Sn-doped In₂O₃ (ITO) electrodes – Poster-Präsentation
- 2011 International Symposium on Integrated Functionalities 2011 (Cambridge, England): Temperature dependent electric and dielectric analysis of BST films with blocking and injecting electrodes – Poster-Präsentation

-
- 2012 Electroceramics XIIV (Enschede, Niederlande): Electronic transport properties of (Ba,Sr)TiO₃ thin films with blocking and injecting electrodes – Poster-Präsentation
- Material Science and Engineering (Darmstadt, Deutschland): Atomic Layer Deposition ALD of Aluminum Oxide (Al₂O₃) on Tin doped Indium Oxide (ITO) – Poster-Präsentation
- 2013 13th International Conference of the European Ceramic Society (Limoges, Frankreich): Simulation of space charge limited current in (Ba,Sr)TiO₃: Introduction of Fermi level dependent mobility – Poster-Präsentation

Betreuung wissenschaftlicher Arbeiten

- 2010 A. Schwöbel. Herstellung und Untersuchung der Ta/(Ba,Sr)TiO₃-Grenzfläche. Vertiefungspraktikum, Technische Universität Darmstadt, 2011.
- 2011 A. Bünting. Ladungsträgerinjektion in Bariumstrontiumtitanat mit Hilfe dünner Zinnoxid Injektionsschichten. Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2011.
- J. Morasch. Untersuchung der BST/Ta-Grenzfläche mit Hilfe von XPS. Vertiefungspraktikum, Technische Universität Darmstadt, 2011.
- A. Schwöbel. Dünnschichttransistoren auf Basis von (Ba,Sr)TiO₃. Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2011.
- 2013 T. Pohl. Herstellung und Charakterisierung von Eisen dotierten BST-Dünnschichten. Bachelorarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2013.

Erklärung zur Dissertation

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

Darmstadt, den 6. Oktober 2014

(Thorsten Bayer)