FACHHOCHSCHULE AACHEN(FH)

University of Applied Sciences

Fachbereich Energietechnik Studiengang: Physikingenieurwesen

Optimierung der strukturellen Eigenschaften von gesputterten BaTiO₃-Schichten

von

Katja Hirte

Bachelorarbeit

August 2014

angefertigt am Jülich Centre for Neutron Science JCNS-2 (Streumethoden) Forschungszentrum Jülich GmbH

Prof. Dr. Thomas Brückel

Prüfer 1: Prof. Dr. Arnold Förster / FH Aachen

Prüfer 2: Dr. Karen Friese / Forschungszentrum Jülich Betreuer: Markus Schmitz / Forschungszentrum Jülich

Erklärung

Diese Arbeit ist von mir selbständig angefertigt und verfasst. Es sind keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt worden.

Katja Hirte

Inhaltsverzeichnis

1	Einl	eitung		7		
2	The	oretisc	he Grundlagen	9		
	2.1	Mater	ialien	9		
		2.1.1	Kristallstruktur von Perowskit (BaTiO ₃)	9		
	2.2	Dünne	Filme	11		
		2.2.1	$Herstellungsmethoden\ von\ BaTiO_3$ -Filmen	11		
		2.2.2	Wachstumsmethoden	11		
		2.2.3	Korrelation von Teilchen mit Oberflächen	15		
		2.2.4	Verspannungseffekte in der Heteroepitaxie	16		
	2.3	Streut	heorie	17		
		2.3.1	Prinzip der Streuung	17		
		2.3.2	Kleinwinkel-Röntgenstreuung, XRR	19		
		2.3.3	Großwinkel-Röntgenstreuung, XRD	22		
3	Ехр	erimen	telle Methoden	25		
	3.1	Die Sputteranlage, HOPSA				
	3.2	Reflektometer D8 Bruker				
	3.3	Rasterkraftmikroskop				
	3.4	Ruthe	rford-Rückstreu Spektrometrie	33		
4	Aus	wertun	g und Ergebnisse	35		
	4.1	Veränd	derung der Depositionstemperatur	35		
		4.1.1	Bestimmung der Schichtdicke von BTO in Abhängigkeit von			
			der Temperatur	36		
		4.1.2	Untersuchung der Oberfläche von BTO in Abhängigkeit von			
			der Temperatur	39		
		4.1.3	Untersuchung der Schichtqualität von BTO	41		
	4.2	Therm	nische Behandlung des Substrats SrTiO ₃	52		
		4.2.1	Untersuchung der kristallinen Qualität von STO	52		
	4.3	.3 Veränderung des Abstandes zwischen Target und Substrat				
		4.3.1	Bestimmung der Depositionsrate in Abhängigkeit vom Abstand	54		

		4.3.2	Untersuchung der Oberfläche von BTO in Abhängigkeit vom	
			Abstand	58
	4.4	Bestin	mmung der Stöchiometrie des BTO-Films	60
		4.4.1	Veränderung der Temperatur bei gleichem Abstand	61
		4.4.2	Veränderung des Abstandes bei gleicher Temperatur	64
	4.5	Verän	derung der Depositionszeit	65
		4.5.1	Bestimmung der BTO-Gitterparameter in Wachstumsrichtung	
			in Abhängigkeit von der Schichtdicke	65
		4.5.2	Untersuchung der Oberfläche in Abhängigkeit von der Schicht-	
			dicke	68
5	Zus	ammer	nfassung und Diskussion	71
6	Aus	blick		73
7	Zus	ätzlich	e Tabellen und Abbildungen	i
Αl	bkürz	ungsve	erzeichnis	vii
Li	terat	urverze	eichnis	ix

1 Einleitung

Bariumtitanat (BaTiO₃, BTO) wurde 1945 als Material mit ferroelektrischem Verhalten entdeckt [1]. Seitdem ist BaTiO₃ eines der am besten untersuchten Oxide. Die besonderen physikalischen Eigenschaften bieten viel Potential für verschiedene Anwendungsbereiche. Dazu gehören die spontane elektrische Polarisation, die Piezoelektrizität, eine hohe Dielektrizitätskonstante, sowie das elektro-optische Verhalten [2]. Ein Vorteil bei diesem Material ist, dass die stabile ferroelektrische Phase von BTO bei Raumtemperatur vorliegt. Dieses Verhalten und die hohe Dielektrizität in dünnen BTO-Filmen finden Anwendung in Dünnschichtkondensatoren oder in Metalloxid-Halbleitern (CMOS). Durch die Verbesserung der Herstellung von dünnen BTO-Filmen konnte dieses Material als Alternative zu SiO₂ eingesetzt werden [3]. Weitere Anwendungen liegen bei akustischen Geräten und optischen Sensoren [4] vor. Ferner wurde das Material in einem Schichtsystem von BTO/STO¹-Schichten, aufgrund des hohen Brechzahlkontrastes, zur Herstellung von Bragg-Spiegeln verwendet. Dabei werden an die dünnen BTO-STO-Filmen große Anforderungen an glatte Grenzflächenübergänge gestellt, um ein hohes Reflexionsvermögen zu gewährleisten [5]. Das beschriebene Material BaTiO₃ wird in dieser Arbeit verwendet, um dünne Filme mit einer Hochdruck-Sauerstoff-Sputteranlage (HOPSA) auf einem Strontiumtitanatsubstrat (SrTiO₃; STO) physikalisch abzuscheiden. Dabei sollen die Parameter für den Beschichtungsprozess optimiert werden, um BTO-Filme bester Qualität zu erhalten, die für die oben genannten Anwendungen notwendig sind. Eine epitaktische Schicht mit hoher Güte zeichnet sich durch eine kristalline Struktur ohne Gitterfehler mit einer bestimmten Vorzugsrichtung² der Kristalle, als auch einer korrekten Stöchiometrie und einer glatten Oberfläche aus.

 $^{^{1} {\}rm Strontium titan \, at}$

 $^{^2}$ Physikalische Eigenschaften wie: Piezo- und Ferroelektrizität sind abhängig von der Vorzugsrichtung der Kristalle.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Materialien

Die in dieser Arbeit verwendeten Materialien BaTiO₃ und SrTiO₃ gehören zur Gruppe der Perowskite. Diese beiden Materialien unterscheiden sich bei Raumtemperatur in ihrer Kristallmodifikation. SrTiO₃ liegt dabei in der kubischen und BaTiO₃ in der tetragonalen Phase vor. Diese Materialien weisen unterschiedlich große Gitterparameter auf, sodass unterschiedlich große Volumen der Einheitszellen vorliegen. Die Oxide variieren grundsätzlich in ihren Eigenschaften. BaTiO₃ liegt dabei bei Raumtemperatur in der ferroelektrischen Phase vor. Unterhalb einer kritischen Schichtdicke von BTO wurde bisher beobachtet, dass diese pseudomorph wachsen [5], was in Kapitel 2.2.4 näher erläutert wird.

2.1.1 Kristallstruktur von Perowskit (BaTiO₃)

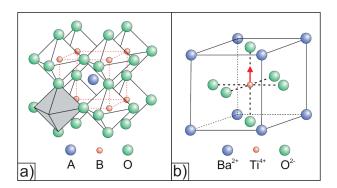


Abb. 2.1: a) Die kubische Perowskitstruktur (Pm\bar{3}m). Die oktaedrische Anordnung der Sauerstoffionen um die B-Kationen ist angedeutet. b) In der tetragonalen Phase (P4mm) sind die Ti-Ionen aus dem Zentrum der Einheitszelle ausgelenkt, entnommen aus [5].

In der Abb. 2.1 ist die ideale Struktur eines Perowskits von BTO gezeigt. Diese Kristallstruktur ist kubisch, kristallisiert in der Raumgruppe Pm $\bar{3}$ m und hat in etwa Gitterparameter von a=4 Å. Die Bariumionen befinden sich auf den Ecken und die Titanionen im Zentrum der Einheitszelle. Das Titanion ist dabei von Sauerstoffionen oktaederförmig umgeben. Eine Besonderheit von BaTiO₃ ist, dass bei verschiedenen

Temperaturen unterschiedliche Modifikationen der Kristallstruktur auftreten. Dieses ist in Abb.2.2 anhand des Phasendiagramms veranschaulicht.

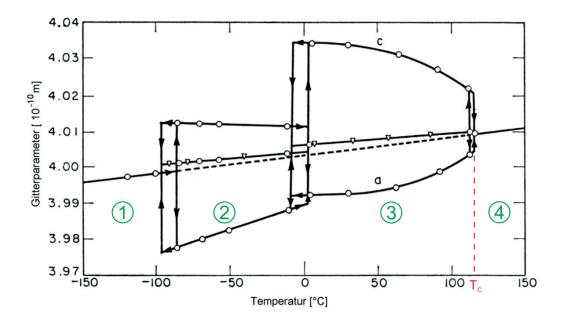


Abb. 2.2: Abhängigkeit der Gitterparameter a und c der BTO-Einheitszelle bei verschiedenen Temperaturen. Es treten verschiedene Phasen auf: (1) rhomboedrisch (R3m), (2) orthorhombisch (Amm2), (3) tetragonal (P4mm) und (4) kubisch (Pm\bar{3}m), adaptiert aus [1].

Bei der Curie Temperatur $T_c = 120^{\circ}$ C wechselt die Kristallstruktur von tetragonal nach kubisch. Gleichzeitig ändern sich die physikalischen Eigenschaften von ferroelektrisch nach paraelektrisch. Die anderen Phasenumwandlungen finden bei $T=5^{\circ}\mathrm{C}$ und $T=-90^{\circ}\mathrm{C}$ statt, wie aus der Abb. 2.2 entnommen werden kann. Alle Phasen unterhalb der Curie-Temperatur sind azentrische Strukturen und haben ferroelektrische Eigenschaften. Da in dieser Arbeit das BaTiO₃ bei Raumtemperatur in tetragonaler Phase auftritt, soll nun näher darauf eingegangen werden. Das tetragonale BTO kristallisiert in der Raumgruppe P4mm. In der tetragonalen Phase verlängert sich die c-Achse im Vergleich zur a- und b-Achse, was in Abb. 2.2 mit einem Anstieg der entsprechenden Kurve von 120°C bis 5°C verdeutlicht ist. In Abb. 2.1 ist mit einem roten Pfeil die Verschiebung des Titanions beim Phasenübergang von kubisch nach tetragonal gezeigt. Durch diese Verschiebung des Titanions kommt es zu einer spontanen Polarisation zwischen dem Titanion und den Sauerstoffionen, was dazu führt, dass das Material ferroelektrisch wird [6]. Weiterhin können sich aus energetischen Gründen Domänenstrukturen ausbilden, wobei es für die Ausrichtung sechs verschiedene Möglichkeiten gibt [1].

2.2 Dünne Filme

2.2.1 Herstellungsmethoden von BaTiO₃-Filmen

Die Herstellung von dünnen Filmen wird grundsätzlich in die physikalische- und chemische Gasphasenabscheidung unterschieden. Bei der Präparation von BTO-Filmen gehören zur physikalischen Herstellungsmethode das Sputtern¹, die Laserdeposition (PLD) sowie die Molekularstrahlepitaxie (MBE) und zur chemischen Herstellungsmethode die metallorganische chemische Gasphasenabscheidung (MOCVD), das Sol-Gel-Verfahren und die hydrothermale Methode [7]. Außerdem können diese Schichten mit einer elektrochemischen Methode, der elektrophoretischen Abscheidung hergestellt werden [7].

In dieser Arbeit werden die dünnen BaTiO₃-Filme in einer Hochdruck-Sauerstoff-Sputteranlage (HOPSA) präpariert.

2.2.2 Wachstumsmethoden

Um die Wachstumsmethoden von dünnen Filmen beschreiben zu können, wird zuerst auf die durch die Filmbildung entstehende Oberflächenspannung eingegangen, die sich aus der Thermodynamik ableiten lässt.

Thermodynamik von Oberflächen

Das thermodynamische Potential² F (freie Energie) eines Systems ist gegeben mit [8, Seite 585]:

$$F = U - TS, (2.1)$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN. (2.2)$$

Zur Beschreibung einer Oberfläche oder Grenzfläche lässt sich das totale Differential der freien Energie d F_{Gesamt} mit [9, Kapitel 1]:

$$dF_{Gesamt} = dF(N_1, N_2) + f_S dA (2.3)$$

 $^{^{1}}$ Das Sputtern wird in DC- oder RF-Sputtern unterschieden. In dieser Arbeit wird das RF-Sputtern verwendet.

²Helmholtz-Potential, U = innere Energie, T = Temperatur, S = Entropie, p = Druck, V = Volumen, $\mu = \text{chemische Potential und } N = \text{Teilchenzahl}$

angeben. An einer realen Grenzfläche zweier Phasen findet ein Konzentrationsgradient der Teilchen statt. Zur Vereinfachung wird die Gibbs-Idee (J.W. Gibbs 1928) verwendet, um die Thermodynamik an einer Grenzfläche zu beschreiben, die besagt, dass die Teilchenzahlen N_1 , N_2 der Phasen konstant sind. Zusammenfassend aus Gl. 2.2 und Gl. 2.3:

$$dF_{Gesamt} = -SdT - pdV + \sum \mu_i dN_i + f_S dA$$
 (2.4)

lässt sich die Oberflächenspannung γ ermitteln:

$$\gamma = \lim_{dA \to 0} = \left[\frac{dF_{Gesamt}}{dA} \right]_{TV} \tag{2.5}$$

$$\gamma dA = \sum \mu_i dN_i + f_S dA. \tag{2.6}$$

 γ dA ist aus zwei Komponenten zusammengesetzt. Zum einen aus die Oberflächenenergie f_S , die benötigt wird, um die einzelnen Bindungen des Festkörpers zu brechen und zum anderen aus der Energieänderung, die beim Phasenübergang von mehrkomponentigen Systemen, auch Segregation genannt, auftritt.

In Abb. 2.3 ist die Oberflächenstruktur des Substrates im Zusammenhang mit der Oberflächenspannung γ dargestellt. Die Depositionsatome möchten sich auf der Oberfläche eines Substrates immer so anordnen, dass die Oberflächenspannung minimal wird, wie in Abb. 2.3 b) gezeigt ist. Zu bemerken ist, dass unterschiedliche Kristallorientierungen auch verschiedene Oberflächenspannungen γ hervorrufen. Wird der Festkörper durch die Oberflächenenergie f_S dA in ungünstige Kristallrichtungen zerlegt, entstehen große Oberflächenspannungen, da sich viele Terrassen unterschiedlicher Höhe ausbilden, wie in Abb. 2.3 a) gezeigt ist. Die Fehlorientierungen der Atome können in ein oder zwei Richtungen entstehen [10, Seite 233]. In der Abb. 2.3 a) ist die Fehlorientierung in einer Richtung dargestellt.

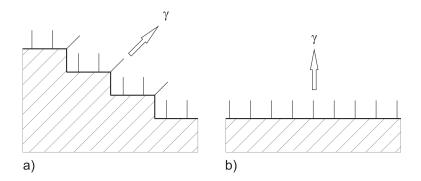


Abb. 2.3: Anordnung der Atome auf der Oberfläche. Die Atome können sich in einer terrassenförmigen Struktur (a) oder in einer Reihe (b) anordnen, adaptiert aus [10, Seite 233].

Die Oberflächenspannung

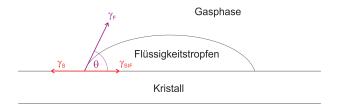


Abb. 2.4: Die Oberflächenspannung an einem Flüssigkeitstropfen auf einem Kristall zur Beschreibung der Wachstumsmethoden. Dabei ist $\gamma_F =$ die Oberflächenspannung des adsorbierten Films, $\gamma_S =$ die Oberflächenspannung des Substrates und $\gamma_{S/F} =$ die Oberflächenspannung an der Grenzfläche Substrat/Film, adaptiert aus [10, Seite 359].

In der Abb. 2.4 ist die Oberflächenspannung an einem Flüssigkeitstropfen, der sich auf einem Substrat befindet, dargestellt. Der Kontaktwinkel θ für die Richtung der Oberflächenspannung γ_F ist mit:

$$cos(\theta) = -\frac{\gamma_S - \gamma_{S/F}}{\gamma_F} \tag{2.7}$$

gegeben, wobei dieser seinen Wert so verändert, dass die oben genannten Oberflächenspannungen sich ausgleichen [5]. Diese Oberflächenspannung γ_F beeinflusst das Wachstum von Filmen, wie in Abb. 2.5 gezeigt.

In der Abb. 2.5 a) ist die Frank van der Merve Wachstumsmethode dargestellt. Dabei ist die Oberflächenspannung des Substrates γ_S größer als die Summe der Oberflächenspannungen γ_F und $\gamma_{S/F}$, sodass ein "Layer by Layer" Wachstum stattfinden kann.

Die Vollmer-Weber Methode, welche ein Inselwachstum beschreibt, ist in Abbildung 2.5 b) gezeigt, wobei hier die Oberflächenspannung des Substrates γ_S sehr gering ist. Die letzte Wachstumsmethode in der Übersicht in Abb. 2.5 c) ist die Stranski-Krastanov Methode, welche gleichzeitig ein "Layer by Layer" und Inselwachstum zeigt [10, Seite 357-359].

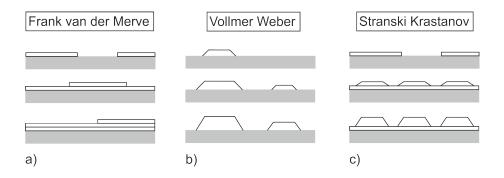


Abb. 2.5: Die verschiedenen Wachstumsmethoden bei der heteroepitaktischen Beschichtung, adaptiert aus [10, Seite 358].

2.2.3 Korrelation von Teilchen mit Oberflächen

Zum besseren Verständnis des Wachstums von dünnen Schichten soll nun die Bewegung von Teilchen auf der Oberfläche des Substrates betrachtet werden, wie in Abb. 2.6 dargestellt.

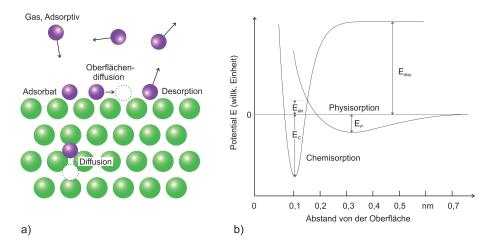


Abb. 2.6: Korrelation von Teilchen mit einer Oberfläche (a) und Beschreibung der Bindungsenergien bei der Physi- und Chemisorption (b), adaptiert aus [11, Seite 202-203].

Nähert sich ein Teilchen (das Adsorptiv), welches sich in der Gasphase befindet, der Oberfläche (das Sorbates), wird dieses mit einer bestimmten Haftwahrscheinlichkeit $H \leq 1$ festgehalten. Das sich auf der Oberfläche befindene Adsorbat kann einerseits durch Dipolkräfte und andererseits durch kovalente Bindungen, welche der Physisorption und Chemiesorption entsprechen, anhaften. Dabei hat das Adsorbat durch die Chemiesorption eine stärkere Bindung mit der Energie E_c , als durch Physisorption. Bei der Chemiesorption findet eine chemische Reaktion zwischen Adsorbat und Oberfläche statt, die nicht immer reversibel ist, wobei eine Aktivierungsenengie E_{akt} dafür nötig ist. Damit ein Molekül an einer Oberfläche chemiesorbiert, muss dieses nach Erreichen der Aktivierungsenergie dissoziieren [11]. Des Weiteren können sich diese Adsorbate auf der Oberfläche oder in dem Festkörper durch Diffusion fortbewegen. Die Diffusion von Teilchen in einem Festkörper lässt sich mit Hilfe des Fickschen Gesetzes erklären [8, Seite 699]. Schließlich können die Atome durch eine thermische Aktivierung die Oberfläche durch Desorption mit einer Wahrscheinlichkeit

$$P = e^{-\frac{E_{des}}{RT}} \tag{2.8}$$

wieder verlassen [11, Seite 208].

2.2.4 Verspannungseffekte in der Heteroepitaxie

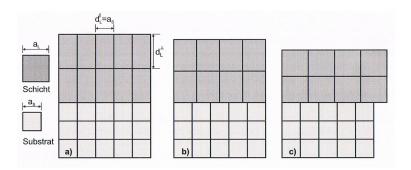


Abb. 2.7: Epitaxieschichten mit unterschiedlichen Gitterparameter von Substrat und Schicht. Dabei ist a) eine pseudomorphe, b) eine teilrelaxierte und c) eine vollrelaxierte Epitaxieschicht, entnommen aus [12].

Die Epitaxie beschreibt das orientierte Kristallwachstum auf einem Substrat, dass eine bestimmte Vorzugsrichtung bezüglich der Kristallorientierung aufweist (z.b. [001]-Richtung). Weichen die Gitterparameter von Substrat a_S und Schicht a_L voneinander ab, spricht man von Heteroepitaxie, wie es bei STO (Raumgruppe: Pm $\overline{3}$ m) als Substrat und BTO (Raumgruppe: P4mm) als Epitaxieschicht der Fall ist.

Eine Herausforderung bei der Heteroepitaxie liegt darin, dass wegen den unterschiedlichen Gitterparametern beider Komponenten, die Kristallgitter nicht aufeinander passen. In Abb. 2.7 sind drei verschiedenen Möglichkeiten zur Epitaxieschichtausbildung bei unterschiedlichen Gitterparametern von Substrat und Schicht dargestellt. Eine pseudomorphe Schicht kann sich ausbilden, wenn der Unterschied der Gitterparameter nicht zu groß ist und die kritische Schichtdicke nicht überschritten wird [5]. Jedoch sorgt dieser Unterschied der Gitterparameter für innere Spannungen in der Schicht, da die ursprüngliche Einheitszelle, in Wachstumsrichtung verzerrt wird [12]. Eine teilrelaxierte Schicht liegt bei dickeren Schichten oberhalb der kritischen Schichtdicke vor, da es zur Spannungserhöhung in der Schicht kommt, welche durch 1-dimensionale Defekte im Kristall abgebaut werden. Sind die Gitterparameter der Epitaxieschicht größer als die des Substrates, wie es bei BTO auf STO der Fall ist, so kommt es zu einer kompressiv verspannten Schicht, andernfalls ist die Schicht tensil verspannt.

Eine vollrelaxierte Schicht weist eine unverzerrte Einheitszelle auf, die durch Gitterfehlanpassungsversetzungen³ an der Grenzfläche Schicht-Substrat zustande kommt [13].

³engl. misfit dislocations

2.3 Streutheorie

Bei der Untersuchung von Materialien mit Röntgenstrahlen tritt die Röntgenstrahlung mit der Atomhülle der Atome im Kristallgitter in Wechselwirkung. Bei der Streuung von Röntgenstrahlen wird zwischen der Kleinwinkel- und Großwinkelstreuung unterschieden. Bei einem kleinen Winkel dringt der Röntgenstrahl nach dem Totalreflexionsplateau nur geringfügig in das Material ein und es kann dann eine Röntgenreflektivitätsmessung (XRR) durchgeführt werden (Kapitel 3.2). Bei einem großen Winkel dringt der Röntgenstrahl mehrere μ m in das Material ein⁴ und es kommt zur Röntgenbeugung (siehe auch Röntgendiffraktometriemessung (XRD), Kapitel 3.2).

2.3.1 Prinzip der Streuung

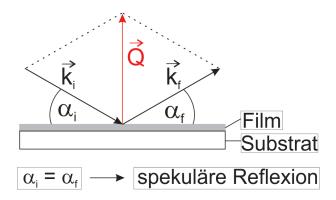


Abb. 2.8: Spekuläre Reflexion an einer Probe. Dabei sind die Winkel α_i und α_f gleich groß, adaptiert aus [14].

In der Abb. 2.8 ist das Prinzip der Streuung von Röntgenstrahlung an einer Probe gezeigt. Monochromatische Röntgenstrahlung trifft mit einem bestimmten Wellenvektor $\vec{k_i}$ auf die Probe. Nach elastischer Streuung wird der Wellenvektor $\vec{k_f}$ bei der spekulären Reflexion unter dem gleichen Winkel von der Probe reflektiert. Dabei steht der Streuvektor \vec{Q} senkrecht zur Probenoberfläche. Die Länge des Streuvektors ändert sich bei Variation der Winkel α_i und α_f .

⁴Die Eindringtiefe des Röntgenstrahls ist vom Material abhängig.

Die größe des Streuvektors \vec{Q} kann mit Hilfe des Kosinussatzes hergeleitet werden:

$$|\vec{Q}^2| = Q^2 = k_f^2 + k_i^2 - 2 \cdot k_f \cdot k_i \cdot \cos(2\theta). \tag{2.9}$$

Mit den Wellenvektoren

$$|\vec{k_f}| = |\vec{k_i}| = k = \frac{2\pi}{\lambda},$$
 (2.10)

ergibt sich:

$$Q^{2} = \frac{16\pi^{2}}{\lambda^{2}} \cdot \frac{1}{2} \cdot (1 - \cos(2\theta)) = \frac{16\pi^{2}}{\lambda^{2}} \cdot \sin^{2}(\theta).$$
 (2.11)

Der Streuvektor ist abhängig von der Wellenlänge und vom Streuwinkel [14, Kapitel 4.4],

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin(\theta). \tag{2.12}$$

Da die Röntgenstrahlen als Wellen betrachtet werden können und mehrere Wellen aufgrund von mehreren Grenzflächen reflektiert werden, kommt es zu einer Interferenz dieser Wellen. Es gilt die Bragg-Bedingung, wenn nach der Streuung bzw. Beugung von Röngtenstrahlen an einer Probe, die Wellen konstruktiv interferieren. Anhand dieser Bedingung lässt sich mit Hilfe des Streuvektors \vec{Q} die Schichtdicke des Films auf dem Substrat ermitteln. Für die Bragg-Bedingung gilt,

$$\vec{Q} = \vec{k_f} - \vec{k_i}. \tag{2.13}$$

Die Schichtdicke im Zusammenhang des Streuvektors wird angegeben mit:

$$d = \frac{2\pi}{Q},\tag{2.14}$$

wobei mit Gl. 2.12 sich die Bragg Bedingung für die Beugung von Röngtenstrahlen an Netzebenen,

$$2 \cdot d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \tag{2.15}$$

ermitteln lässt. Bei allen XRR- und XRD-Messungen wird die Intensität zum Streuwinkel θ aufgetragen. Für die Analyse dieser Messungen mit dem Programm Plotting GUI⁵ wurde die θ -Achse in den Streuvektor Q umgewandelt. Dabei gilt der Zusammenhang aus Gl. 2.12.

2.3.2 Kleinwinkel-Röntgenstreuung, XRR

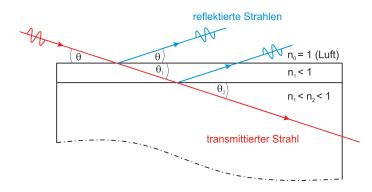


Abb. 2.9: Kleinwinkelstreuung von Röntgenstrahlen an einer Probe. Die an Oberund Grenzfläche reflektierten Strahlen interferieren miteinander, adaptiert aus [14, Kapitel 9.2].

Abb. 2.9 zeigt die Reflexion und Transmission eines Röntgenstrahls, der unter einem kleinen Winkel θ auf die Probe trifft. Ist auf der Probe ein dünner Film aufgebracht, so wird der Röntgenstrahl zusätzlich an der Grenzfläche reflektiert. Die Schichtdicke des Films kann dann aufgrund der konstruktiven Interferenz der reflektierten Wellen mit Hilfe Gl. 2.15 berechnet werden. Das Reflexionsverhalten dieser Wellen lässt sich mit den Fresnel-Gleichungen beschreiben,

$$R = \left| \frac{k_i - k_t}{k_i + k_t} \right|^2, \tag{2.16}$$

$$T = \left| \frac{2k_i}{k_i + k_t} \right|^2. \tag{2.17}$$

R ist die Reflektivität und T die Transmission, die mit den Wellenvektoren der ein-

⁵PLOTTING GUI: Der Algorithmus wurde von E. Kentzinger und die Programmoberfläche von A. Glavic entwickelt.

fallenden Welle k_i und der transmittierten Welle k_t angegeben sind. Für sehr kleine Winkel θ , findet für den Röntgenstrahl zunächst Totalreflexion statt. Bei einem größeren Winkel dringt der Röntgenstrahl in das Material ein, währenddessen sich der Wellenvektor k ändert, wenn dieser sich im Medium n_1 ausbreitet. Mit $k_1 = k_0$ n_1 im Medium n_1 und dem Snell'schen Brechungsgesetz,

$$\frac{\cos(\theta)}{\cos(\theta_1)} = n_1 \tag{2.18}$$

lässt sich der Totalreflexionswinkel θ_c ermitteln. Für den Brechungsindex im Medium n_1 gilt dann $n_1 = \cos(\theta_c)$ da $\theta_1 = 0$, wobei dieses durch Näherung der Kosinusfunktion mit

$$n_1 = 1 - \frac{\theta_c^2}{2!} \tag{2.19}$$

geschrieben werden kann. Des Weiteren ist der Brechungsindex n_1 im Medium für Röntgenstrahlung immer kleiner 1 und wird mit,

$$n_1 = 1 - \sigma \tag{2.20}$$

angegeben.

Somit lässt sich der kritische Winkel der Totalreflexion θ_c aus dem Ansatz mit,

$$1 - \sigma = 1 - \frac{\theta_c^2}{2} \tag{2.21}$$

berechnen. θ_C ist von der Dispersion σ und somit auch von der Dichte ρ der Materialien abhängig und hat eine Größe von:

$$\theta_c = \sqrt{2\sigma}.\tag{2.22}$$

 θ_C [12, Seite 453] ist ein markanter Winkel in der XRR-Messung mit der höchsten Intensität. Nach der Totalreflexion dringen die Röntgenstrahlen in das Material ein, die Reflexion wird geringer und es kommt zu einem Abfall der XRR-Kurve. Das beschriebene Totalreflexionsplateau ist proportional zur Streulängendichte (SLD) des Filmmaterials.

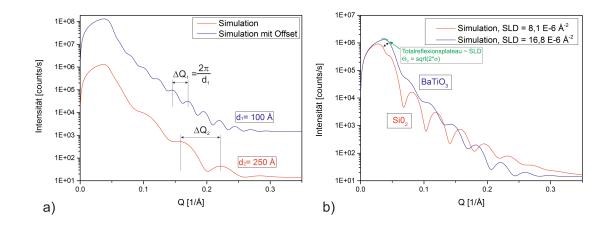


Abb. 2.10: a) XRR-Simulationen von BTO-Filmen unterschiedlicher Schichtdicken. Zur Bestimmung der Schichtdicken werden die Abstände der Oszillationen mit ΔQ herangezogen. b) XRR-Simulationen von Filmen unterschiedlicher Materialien und SLD. Unterschiedliche SLD führen zu einer Verschiebung des Totalreflexionsplateaus.

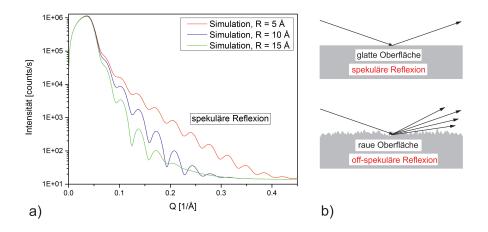


Abb. 2.11: a) XRR-Simulation von BTO-Filmen mit unterschiedlichen Rauigkeiten. Der stärkste Abfall einer Kurve ist der Simulation mit der höchsten Rauigkeit zuzuordnen. b) Bei sehr rauen Proben kommt es zu einer Off-spekulären Reflexion, Abb. 2.11 b) adaptiert aus [14, Kapitel 14].

In der Abb. 2.10 sind XRR-Simulationen mit unterschiedlichen Schichtdicken a) und mit unterschiedlichen SLD b) von Filmmaterialien auf der Oberfläche eines Substrates gezeigt. Mit Hilfe des Streuvektors Q aus Gl. 2.14 kann die Schichtdicke d eines Films auf einem Substrat ermittelt werden. Wichtig ist dabei ein Unterschied der Brechzahlen dieser Komponenten. Die Analyse des Totalreflexionsplateaus in Abb. 2.10 b) gibt Aufschluss über die SLD der Schicht. Ferner ist die SLD charakteristisch für das Material der Schicht. So kann damit ermittelt werden, ob eine geschlossene Schicht auf dem Substrat vorhanden ist. Durch Rauigkeiten eines Films kann die

SLD vom Literaturwert abweichen. In der Abb. 2.11 a) sind XRR-Simulationen mit unterschiedlichen Intensitätsabfällen zu sehen, die jeweils einer anderen Rauigkeit entsprechen. Diese Rauigkeit wird der Oberflächen- und Grenzflächenrauigkeit zugeordnet und kann durch lokale Elektronendichteschwankungen verursacht werden. In Abb. 2.11 b) ist der Strahlenverlauf bei einer glatten und rauen Probe gekennzeichnet. Unter anderem bei sehr rauen Proben kann es zu einem Off-spekulären Anteil im spekulären Pfad kommen. Dies führt zu überlagerten XRR-Messwerten, da es zu Mehrfachstreuungen eines Röntgenstrahls kommt. Der Streuvektor \vec{Q} steht dann nicht mehr senkrecht auf der Probe, sondern ist leicht verkippt, was durch die Änderung des Ausfallswinkel α_f begründet ist [15, Kapitel 5].

2.3.3 Großwinkel-Röntgenstreuung, XRD

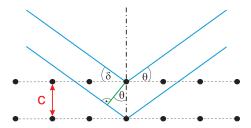


Abb. 2.12: Großwinkelstreuung von Röntgenstrahlen an einer Probe. Dabei dringt der Röntgenstrahl mehrere μm in das Material ein und wird vom Kristallgitter des Films und des Substrates gebeugt, Abb. adaptiert aus [8, Seite 879].

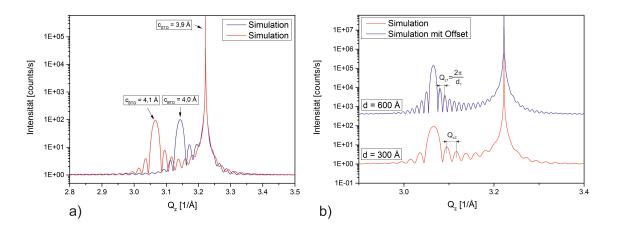


Abb. 2.13: a) 002-Reflex-XRD-Simulationen von BTO-Filmen mit unterschiedlichen Gitterparametern c_{BTO} in Wachstumsrichtung. b) 002-Reflex-XRD-Simulation von BTO-Filmen unterschiedlicher Schichtdicken.

Die Abb. 2.12 zeigt die Streuung von Röntgenstrahlen, die mit einem großen Winkel auf eine Probe gelangen. Wie in Kapitel 2.3.1 erklärt, gelten auch hier die genannten

Gl. 2.9 - 2.15. Bei der Bestimmung der Schichtdicke werden, wie bei der Kleinwinkelstreuung, die Oszillationen bzw. die Nebenmaxima der gebeugten Röntgenstrahlen betrachtet, was in Abb. 2.13 b) gezeigt ist. Es ist zu sehen, dass eine dickere Schicht geringere Oszillationsabstände bewirkt.

Die Ermittlung der Gitterparameter erfolgt durch Betrachtung der Hauptmaxima der Beugungskurve. In Abb. 2.13 a) sind in der XRD-Simulation BTO-Peaks gekennzeichnet, die unterschiedlichen Gitterparametern entsprechen. Das in Abb. 2.12 benannte c wird dem Gitterparameter in Wachstumsrichtung zugeordnet. Durch Änderung der Gitterparameter verschiebt sich die Lage der Peaks in Q_z .

Rockingkurven

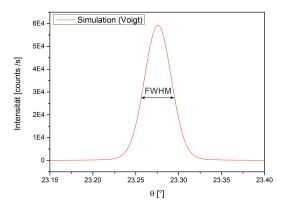


Abb. 2.14: Simulation einer Rockingkurve mit einer Voigtfunktion und die Halbwertsbreite (FWHM).

Zur Analyse der kristallinen Qualität von Materialien können Rockingkurven gemessen werden. In Abb. 2.14 ist eine Simulation einer Rockingkurve gezeigt, wobei diese im Zusammenhang mit den Korrelationslängen (in der Ebene) steht. Die Simulationen der Rockingkurven in dieser Arbeit erfolgten mit einer Gauss- oder Voigtfunktion mit Plotting GUI. Je nach Peakform wurde eine Gauss- oder Voigtfunktion verwendet. Die Voigtfunktion hat folgende mathematische Beschreibung:

$$Y_{Voigt}(x) = (Y_{Gauss} \otimes Y_{Lorentz})(x), \tag{2.23}$$

wobei diese aus einer Faltung der Gauss- und Lorentzfunktion zusammengesetzt ist. Bei der Analyse der Rockingkurven wird die sogenannte Pseudo-Voigt-Funktion⁶ verwendet, um physikalische Peakverbreiterungsfaktoren S(x) zu ermitteln [12, Seite 263-264]:

 $^{^6\}mathrm{Pseudo-Voigt}$ -Funktion: Linear kombination der Gauss- und Lorentz funktion.

$$S_{Voiqt}(x) = (1 - M_V) \cdot S_{Gauss} + M_V \cdot S_{Lorentz}, \tag{2.24}$$

wobei M_V ein Faktor ist, der den Grad des Lorentz-Anteils angibt. Die Halbwertsbreite (FWHM) der genannten Kurven wird ermittelt, um die kristalline Qualität des Materials zu untersuchen und Informationen über die kohärent streuenden Bereiche zu erhalten. Bei der Bestimmung der FWHM einer XRD-Messung müssen zusätzlich das Spektrum der Röntgenröhre und die verwendete Geräteanordnung berücksichtigt werden. Zusammengefasst werden diese instrumentspezifischen Parameter im Geräteprofil G(x). Die FWHM lässt sich dann mit Hilfe der Berechnung von S(x) mit der Gleichung:

$$Y(x) = \int_{-\infty}^{\infty} S(x) \cdot G(x - y) dy$$
 (2.25)

ermitteln. Y(x) beschreibt die gemessene Rockingkurve. Um den FWHM-Wert zu bestimmen ist eine Entfaltung der Funktionen entsprechend Gl. 2.25 notwendig [12, siehe Kapitel 8.0-8.5].

In dieser Arbeit wurde die FWHM durch Auswertung der Simulationen unter Verwendung von Origin [Origin 9.0.0G SR2, Origin Lab Corporation] ermittelt. Mit Hilfe der FWHM-Werte können dann die lateralen Kohärenzlängen (in der Ebene) berechnet werden, um die kohärent streuenden Bereiche zu erhalten. Der Zusammenhang der FWHM-Werte und Kohärenzlänge ($D_{Kohaerenz}$) wird mit der Scherrer-Gleichung [16] beschrieben:

$$D_{Kohaerenz} = \sqrt{\frac{ln2}{\pi}} \cdot \frac{2 \cdot \lambda}{cos(\theta) \cdot FWHM}, \qquad (2.26)$$

dabei ist $\lambda = 1,54$ Å und θ der Winkel bei dem die Rockingkurve aufgenommen wurde. Die Berechnung von $D_{Kohaerenz}$ mit der Scherrer-Gleichung weist jedoch große Fehler auf, die berücksichtigt werden müssen [12, Seite 276].

Eine breite Rockingkurve kann Aufschluss über Gitterfehler und die Anzahl von Versetzungen geben. Darüber hinaus führen Ungenauigkeiten in der Netzebenenausrichtung in der XRD-Messung zu einem großen FWHM-Wert und zu einer Intensitätsminderung.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Die Sputteranlage, HOPSA

Das Sputtern, auch Kathodenzerstäubung genannt, gehört zur physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD) mit der epitaktische Filme hergestellt werden.

Aufbau und Funktionsweise

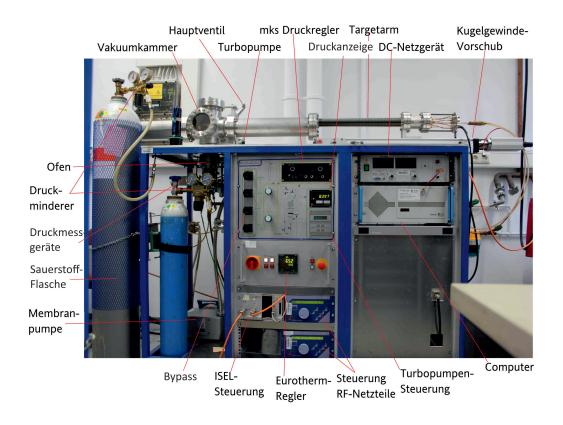


Abb. 3.1: HOPSA mit der die BTO-Filme hergestellt wurden. Die Anlage besteht aus mehreren Komponenten wie Vakuumkammer, Pumpen, Ofen, Targets, Regel- und Steuereinheit, Versorgungsnetzgeräte und einem PC, adaptiert aus [17].

In Abb. 3.1 ist die Anlage dargestellt, mit der die für diese Arbeit benötigten BTO-Filme gesputtert wurden. Die HOPSA besteht im wesentlichen aus einer Vakuumkammer mit Vakuumpumpen, Ofen und Targets, einer Regel- und Steuereinheit, Versorgungsnetzgeräten und einem PC zur Programmeingabe (HOPS GUI).

Mit einer Membranpumpe MD 4 NT, welche einen Enddruck $p_{end} = 1$ mbar erzeugen kann, wird ein Vordruck für die Turbomolekularpumpe (von Pfeiffer Vaccum) bereitgestellt, welche üblicherweise in einem Druckbereich von 1 mbar bis 10^{-11} mbar arbeitet [11].

Der Druck in der Vakuumkammer wird einerseits mit einem Heißkathodenionisationsvakuummeter (IONIVAC ITR 90, Leybold Vakuum Produkt) mit einem Druckmessbereich von $5 \cdot 10^{-10}$ mbar bis 1000 mbar und andererseits mit einem Kapazitätsvakuummeter (von MKS Baratron) mit einem Druckmessbereich von 10^{-4} mbar bis 1000 mbar [11] gemessen, wobei in dieser Kammer Drücke von 10^{-5} mbar erreicht werden können. Des Weiteren befindet sich ein Thermoelement (NiCr-Ni , Typ K, Klasse 2) in der Vakuumkammer, um die Temperatur des Ofens zu bestimmen. Mit Hilfe des Eurotherm-Reglers wird die im Programm (HOPS GUI) eingestellte Temperatur des Ofens reguliert.

Durch die Bewegung des Targetarms über die ISEL-Steuerung kann die gewünschte Position eines Targets eingestellt werden. Da an dem Targetarm eine hohe elektrische Leistung anliegt, wird dieser durch die Wasserkühlung mit 21/min gekühlt. Außerdem wird durch eine weitere Wasserkühlung die Strahlungswärme des Ofens kompensiert. Der Sauerstoff wird mit 99,998 % Reinheitsgrad in die Vakuumkammer geleitet, wobei der mks-Druckregler für einen konstanten Sauerstoffpartialdruck sorgt. Da Sauerstoff ein Oxidationsmittel ist, werden ölfreie Pumpen und Druckminderer verwendet.

Folglich kann das Plasma durch Steuerung der RF-Netzteile an dem ausgewählten Target gezündet werden. Danach kann der am PC eingestellte Sputterprozess mit HOPS GUI gestartet werden.

Prozessparameter für den Sputterprozess

Für die Optimierung des Wachstums von BTO auf STO in einer Hochdruck-Sauerstoff-Sputteranlage wurden bestimmte Prozessparameter ausgewählt.

Zuerst wird die Prozesskammer etwa eine Stunde lang auf einen Druck von etwa $5 \cdot 10^{-5}$ mbar abgepumpt, um Fremdatome aus der Kammer zu entfernen.

Danach wird das Substrat zur Reinigung unter Sauerstoffatmosphäre mit einem Druck von p=3 mbar für eine Stunde bei 1000° C geheizt. Die Temperaturrampe für den Hochheizschritt beträgt dabei 15° C/min, um den Ofen mit einer zu hohen Temperaturrampe nicht zu beschädigen. Ohne Sauerstoffatmosphäre würde der Sauerstoff aus dem Substrat herausdiffundieren und Fehlstellen im Kristall produzieren [18]. Der Sputterprozess findet unter einem Druck von 3 mbar statt, um eine identische Stöchiometrie von BTO-Target und BTO-Film zu erhalten [17]. Während der Temperung wird das Plasma in einigem Abstand vom Substrat gezündet, um eine gute Homogeni-

tät des Plasmas mit 100 W Leistung (RF) in der Depositionsphase zu gewährleisten. Die Leistung wird dabei in 20 W - Schritten erhöht, um den RF-Generator nicht zu überlasten.

Zu Beginn der Deposition wird das BTO-Target (von K.J. Lesker Company) über das quadratisch, 5 x 5 mm große STO-Substrat (von der Firma Mateck und Crystec) gefahren. Dabei hat das BTO-Target, das einen Durchmesser von 5 cm hat, einen Abstand $a_{ST} = 1,5$ cm zum Substrat, wobei dieser Abstand einer Ofenhöhe von 4,0 cm entspricht (siehe Kapitel 4.3 Abb. 4.13). Die Form von Target und Substrat hat einen großen Einfluss auf den Depositionsprozess [4].

Schließlich wird über die Depositionszeit die Schichtdicke des BTO-Films und über die Temperatur des Ofens die Depositionstemperatur eingestellt.

Am Ende des Sputterprozesses wird das beschichtete Substrat mit einer Temperaturrampe von 15°C/min unter Sauerstoffatmosphäre abgekühlt.

Entstehung der Schicht

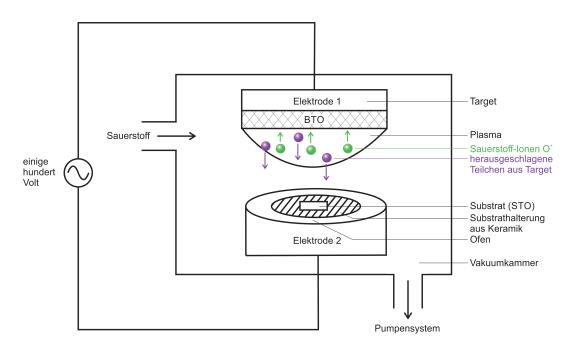


Abb. 3.2: Schema des Sputterprozesses der HOPSA. Die Atome zur Erzeugung des BTO-Films werden mit Hilfe des Plasmas herausgeschlagen und zur Kondensation auf das Substrat beschleunigt.

In Abb. 3.2 ist der Vorgang der physikalischen Gasphasenabscheidung der Sputteranlage gezeigt. In der Vakuumkammer wird ein gleichmäßiger Sauerstoffpartialdruck bereitgestellt. Das Prozessgas dient einerseits zur Erzeugung des Plasmas und andererseits als Reaktionsgas, wobei sich der Sauerstoff mit dem abgesputterten Material verbindet.

Durch Anlegen einer Wechselspannung (RF) zwischen den Elektroden werden die Elektronen mit einer Frequenz von 13,56 MHz in eine Oszillation versetzt. Durch Stöße der Elektronen mit dem nicht-ionisierten Sauerstoff wird das Plasma erzeugt. Dabei wird der Sauerstoff in der Vakuumkammer ionisiert. Die Ionen haben eine höhere Masse als die Elektronen, was folglich dazu führt, dass die Ionen dem Wechselfeld nicht folgen können [19]. Wegen einer negativen Spannung am Target¹, werden die positiven Sauerstoffionen mit einer hohen Energie auf das Target beschleunigt. Dadurch werden aus dem Target, bestehend aus dem Material mit vorgegebener Stöchiometrie, welches als Film abgeschieden werden soll, durch Impulsübertrag Atome herausgeschlagen. Die abgetragenen Teilchen befinden sich in der Dampfphase und zerstreuen sich in zufällige Richtungen in der Gasatmosphäre [20], wobei einige auf dem Substrat kondensieren und eine dünne Schicht bilden. Die Sputterrate Y ist definiert über die Anzahl der emittierten Targetatome pro einfallender Ionen [21, Seite 219]:

$$Y = \frac{j_{Targetatome}}{j_{Ionen}},\tag{3.1}$$

dabei sind $j_{Targetatome}$ und j_{Ionen} die Teilchenflussdichten. Die Sputterrate ist von verschiedenen physikalischen Parametern, wie der Masse und Energie der Ionen, des Einfallswinkels der Ionen, die Masse der Targetatome und der chemischen Reaktion zwischen den einfallenden Ionen und den emittierten Targetatomen. Somit wird die Sputterrate angegeben mit [21, Seite 220-221]:

$$Y = \Lambda \cdot \alpha \cdot N \cdot S_n(E_0), \tag{3.2}$$

dabei ist Λ ein Materialfaktor², α ein Korrekturfaktor³, N die Dichte der Targetatome, $S_n(E_0)$ der nukleare Bremsquerschnitt in Abhängigkeit von der Energie E_0 .

 $^{^{1}}$ Da die Elektronen schneller sind als die Ionen, kommt es zu einer Ansammlung der Elektronen am Target.

 $^{^2\}Lambda$ beinhaltet die Oberflächen-Bindungsenergien.

 $^{^{3}\}alpha$ beschreibt eine Funktion des Massenverhältnisses der Targetatome und Ionen und beinhaltet den Einfallswinkel der Ionen.

3.2 Reflektometer D8 Bruker

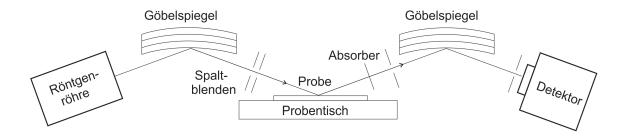


Abb. 3.3: Aufbau des Reflektometers D8 Bruker. Dieses besteht aus einer Röntgenröhre, zwei Göbelspiegeln, vier Spaltblenden und einem Absorber zur Kollimation und Monochromatisierung des Röntgenstrahls. Der Röntgenstrahl wird auf eine Probe gerichtet, dieser wird gebeugt und mit einem Detektor erfasst, adaptiert aus [22].

In der Abb. 3.3 ist ein vereinfachter Aufbau des Reflektometers D8 von Bruker AXS dargestellt. Mit diesem Messgerät können mittels XRR-Messungen die Schichtdicken von dünnen Filmen auf Substraten und mittels XRD-Messungen die kristalline Struktur von Substrat und Film untersucht werden.

Die Röntgenstrahlung der Wellenlänge $\lambda=1,54$ Å (Cu-K $_{\alpha 1}$) wird, basierend auf dem inversen photoelektrischen Effekt, in einer Cu-Röntgenquelle erzeugt, welche mit einer Spannung von 40 kV arbeitet [12]. Die divergierende Röntgenstrahlung, bestehend aus zwei Komponenten, der Brems- und der charakteristischen Strahlung, wird durch zwei Göbelspiegel und vier Spaltblenden geleitet, um den in der Messung verwendeten charakteristischen Strahl zu monochromatisieren und zu kollimieren. Nach der Streuung des Röntgenstrahls an der Probe wird dieser durch einen Absorber geleitet, um den Punktdetektor vor zu hoher Intensität zu schützen, wobei der Strahl im Anschluss wieder kollimiert wird, bevor mittels Szintillation die Intensität der Strahlung gemessen wird.

Zur Bedienung des Reflektometers wird das Programm "Diffrac plus XRD-Commander" verwendet. Vor Messbeginn müssen zum Ausrichten der Probe und zum Einstellen des Instrumentes verschiedene Scans gefahren werden. Als erstes wird ein Detektor-Scan zur optimalen Einstellung von Quelle und Detektor durchgeführt. Anschließend wird ein z-Scan gefahren, um den Röntgenstrahl auf die Höhe der Probe auszurichten. Für eine korrekte Neigung des Probentisches bzw. der Probe werden ein Rocking-Scan und ein Chi-Scan ausgeführt, um die höchste Intensität des Strahls zu erhalten.

Nun wird je nach Messverfahren ein weiterer Rocking-Scan durchgeführt. Einerseits wird für eine XRR-Messung ein Rocking-Scan im Winkelbereich θ von 0° bis 0, 6° mit einem 2θ -Wert von 0, 6° und andererseits für eine XRD-Messung des 002-Reflexes von STO ein Rocking-Scan im Winkelbereich θ von 22° bis 24° mit einem 2θ -Wert von 46, 56° durchgeführt, um die maximale Intensität zu erhalten.

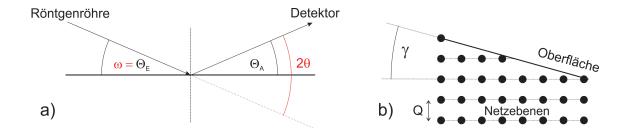


Abb. 3.4: Schematische Darstellung zur Ausrichtung des Röntgenstrahls an einer Probe. Die Ausrichtung erfolgt in a) für die XRR-Messung und in b) für die XRD-Messung.

In Abb. 3.4 wird gezeigt, wie die Probe bei den Messungen mit dem Reflektometer justiert wird. Dabei wird bei der XRR-Messung der Röntgenstrahl an der Ober- und Grenzfläche der Probe mit Film reflektiert, wobei dabei der Einfallswinkel θ_E gleich dem Ausfallswinkel θ_A ist (Abb. 3.4 a), hingegen bei der XRD-Messung der Röntgenstrahl an dem Kristallgitter des Substrates ausgerichtet wird (Abb. 3.4 b). Zur Vermessung der Probe wird nun ein $\omega/2\theta$ -Scan mit einem Inkrement von 0,005° ausgeführt. Der Messbereich liegt für eine XRR-Messung im Kleinwinkelbereich $(0,04^{\circ}-8^{\circ})$ und für eine XRD-Messung im Großwinkelbereich $(7^{\circ}-26^{\circ})$, wobei nur die Reflexe senkrecht zur Oberfläche erreichbar sind. Deshalb können bei einer symmetrischen $\omega/2\theta$ -XRD-Messung nur die Gitterparameter in Wachstumsrichtung ermittelt werden.

Zur Aufnahme einer Rockingkurve wird ein Rocking-Scan mit dem aus der XRD-Messung ermittelten 2θ -Winkel und einem Inkrement von $0,01^{\circ}$ durchgeführt [12].

3.3 Rasterkraftmikroskop

Das in dieser Arbeit verwendete Rasterkraftmikroskop (AFM) von Agilent Technologies (5400) wurde zur Untersuchung der Oberflächen der besputterten Filme und zur Bestimmung dessen Oberflächenrauigkeit r_{RMS}^4 benutzt. Der r_{RMS} -Wert ist die Standardabweichung der ermittelten Höhenwerte z_i einer bestimmten Fläche [23, Seite 20]:

$$r_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} (z_i - \overline{z})^2}.$$
 (3.3)

Bei der AFM-Messung wird eine feine Spitze im Nicht-Kontakt Modus über eine Oberfläche einer Probe bewegt, wodurch es zu Wechselwirkungen zwischen Spitze und Oberfläche kommt. Durch Unebenheiten auf der Oberfläche der Probe nähert sich die Spitze der Oberfläche und es kommt zur Überlagerung der Elektronenorbitale von Spitze und Oberfläche, wodurch sich eine abstoßende Kraft (Coulombkraft) bildet. Im allgemeinen wird bei dieser Messmethode von Coulomb- und Van der Waals- Kräften⁵ gesprochen [24].

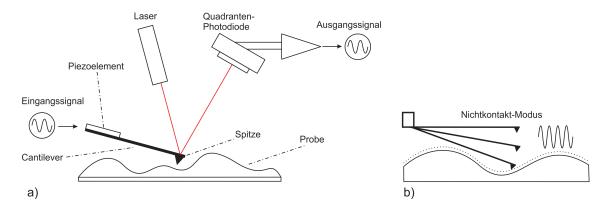


Abb. 3.5: a) Aufbau eines Rasterkraftmikroskops mit dessen Hilfe die Oberflächenrauigkeit bestimmt wird. b) Prinzip der Nicht-Kontakt-Messmethode. Abb. adaptiert aus a) [25, Seite 56] und b) [26, Seite 28]

Die Messspitze befindet sich am Hebelarm, welcher als Cantilever bezeichnet wird. Dieser wird mit einer Frequenz, die etwas größer ist als die Resonanzfrequenz, durch ein Piezoelement in Schwingungen versetzt. Die Amplituden dieser Schwingungen werden mit Hilfe eines Lasers, der auf den Cantilever gerichtet ist und einer Quadrantenphotodiode gemessen und mit einem PID-Regler während der berührungslosen Abtastung der Probe konstant gehalten. Als Konsequenz für die durch die Wechselwirkung verursachten Kräfte kommt es zu einer Dämpfung der Schwingung

 $^{^4 \}mathrm{RMS} = \mathrm{root} \; \mathrm{mean} \; \mathrm{square} = \mathrm{Standardabweichung}$

⁵Einerseits sind dies Kräfte zwischen Ladungen und andererseits zwischen Dipolen.

des Cantilevers. Diese Änderung der Amplitude wird benutzt, um die Topographie der Probenoberfläche zu ermitteln [25, Seite 57]. Die Messungen wurden in einem Messbereich von 5 x 5 μ m, mit einer Geschwindigkeit von 0,5 Linie/Sekunde und einer Auflösung von 256 Punkte/Linie durchgeführt. Zur Auswertung der Messdaten wurde das Programm WSxM [27] verwendet.

3.4 Rutherford-Rückstreu Spektrometrie

Diese Messmethode dient zur Bestimmung der Zusammensetzung und Konzentration der Elemente einer Probe, wobei auch eindimensionale - und zweidimensionale Kristalldefekte nachgewiesen werden können [28].

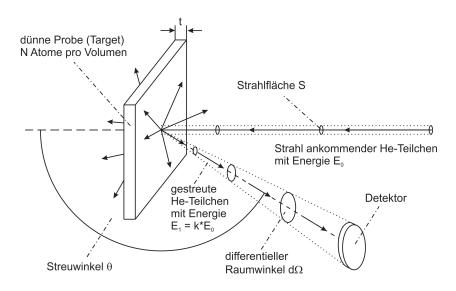


Abb. 3.6: Grundprinzip der RBS-Messung. Ein He-Teilchen trifft mit hoher Energie auf eine Probe und wird nach einem elastischen Stoß vom Detektor erfasst, Abb. adaptiert aus [29, Seite 26].

In Abb. 3.6 ist die Messmethode der Rutherford-Rückstreu Spektrometrie (RBS) gezeigt, bei der He⁺-Ionen mit einer Anfangsenergie von $E_0 = 1000$ keV [30, Seite 405], auf eine Probe, das sogenannte Target, geschossen werden. Durch das Auftreffen dieser Ionen kommt es zu einem elastischen Stoß zwischen den beschleunigten Ionen und den Targetatomen der Probe, der aufgrund der stark abstoßenden Coulombkräfte verursacht wird. Beim Zusammenstoß wird ein Teil der Energie der He⁺-Teilchen auf die Atome der Probe übertragen bevor es unter dem Winkel⁶ θ zurückgestreut wird. Dieser Vorgang der Stoßkinematik ist massenabhängig, wobei eine höhere Energie der zurückgestreuten Teilchen, welche detektiert werden, auf eine höhere Masse hindeutet. Des Weiteren kann der Ionenstrahl bis zu 1 μ m in die Probe eindringen und durch die Wechselwirkung mit den Elektronen im Probenmaterial abgebremst werden, so dass eine tiefenaufgelöste Analyse der Probe möglich ist und auch die Schichtdicken von Filmen bestimmt werden können [31, Kapitel 11].

Mit Hilfe des differentiellen Rutherford-Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ kann die Wahrscheinlichkeit eines unter einem bestimmten Streuwinkel θ zurückgestreuten Ions an einem Targetatom berechnet werden [31, Seite 263]:

 $^{^6}$ Bei $\theta=180^\circ$ der Rückstreuung wird die größte Energie auf das Targetatom übertragen

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(E_0, \theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{16\pi\epsilon_0 E_0}\right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left(\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \sin \theta\right)^2} + \cos \theta\right)^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \sin \theta\right)^2}}, \tag{3.4}$$

wobei E_0 die Anfangsenergie, M_1 die Masse und Z_1 die Kernladungszahl des Ions entsprechen und M_2 , Z_2 dem Targetatom zugeordnet werden. Aus der Gleichung lässt sich ableiten, dass $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ bei einem konstanten Streuwinkel θ proportional zu $(Z_1Z_2)^2$ und $\frac{1}{E_0^2}$ ist, sowie mit steigender Energie E_0 abnimmt. Daraus folgt, dass bei einem elastischen Stoß mit schweren Atomen weniger Energie des He⁺-Ions auf das Atom übertragen wird. Infolgedessen hat dieses Ion dann eine etwas geringere Energie (E_1 in Abb. 3.6) als vor dem Stoß, die jedoch für eine höhere Nachweisempfindlichkeit sorgt, als bei leichten Elementen. Diese Energie ist außerdem vom Streuwinkel anhängig. Letztlich sind geringe Konzentrationen leichter Elemente sowie zu dünne Schichten nicht nachweisbar [30, Seite 407].

4 Auswertung und Ergebnisse

Für die Herstellung glatter dünner BaTiO₃-Filme auf SrTiO₃ mit einer guten Qualität der Kristallstruktur wurden die Prozessparameter, beschrieben in Kapitel 3.1 der HOPSA, systematisch variiert.

Berichte von anderen Depositionsverfahren [4], [32] bei der Beschichtung von BTO zeigen, dass die Temperatur einen großen Einfluss auf die Qualität des BTO-Films hat. Auf Grundlage dessen wurden zuerst die Depositionstemperaturen verändert.

Danach wurde der Einfluss einer thermischen Behandlung auf die Kristallstruktur des Substrates untersucht. Die thermische Behandlung erfolgte zur Reinigung des Substrates vor dem Depositionsprozess, was in Kapitel 3.1 näher beschrieben wird.

Als nächstes wurden Veränderungen des Abstandes a_{ST} zwischen Substrat und Target in der Vakuumkammer für den Beschichtungsprozess der BTO-Filme ausgeführt und analysiert.

Anschließend wurden Untersuchungen bezüglich der Stöchiometrie des BTO-Films im Hinblick auf die Veränderung der Depositionstemperatur und der geometrischen Gegebenheiten in der Vakuumkammer durchgeführt.

Letztlich folgte die Analyse der Veränderung der BTO-Schicht in Abhängigkeit der Schichtdicke durch Veränderung der Depositionszeit.

Diesbezüglich fanden schon viele Untersuchungen [5], [3], [33], [32], [34] zur Deposition von BTO auf STO statt, welche jedoch mit anderen Depositionsverfahren wie PLD, MBE und MOCVD hergestellt wurden. Daher sollen die in dieser Arbeit untersuchten BaTiO₃-Filme, welche in einer HOPSA hergestellt wurden, mit den Untersuchungen der anderen Depositionsverfahren verglichen werden, um die Optimierung der Prozessparameter zu realisieren.

4.1 Veränderung der Depositionstemperatur

Aus den oben genannten Gründen erfolgte der Sputterprozess mit den genannten Prozessparametern in Kapitel 3.1 und einer Depositionszeit von 2 h bei unterschiedlichen Depositionstemperaturen. Die Depositionstemperaturen wurden im Bereich von 500°C bis 900°C variiert.

4.1.1 Bestimmung der Schichtdicke von BTO in Abhängigkeit von der Temperatur

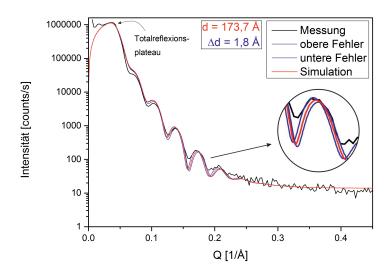


Abb. 4.1: Die XRR-Messung mit Simulation und Fehleranalyse zur Bestimmung der Schichtdicke des BaTiO₃-Films, der bei einer Depositionstemperatur von 700°C und einer Beschichtungszeit von 2 h hergestellt wurde.

Die in der Abb.4.1 mit dem Programm Origin [Origin 9.0.0G SR2, Origin Lab Corporation] dargestellte Kurve zeigt die XRR-Messung eines BTO-Films, der bei 700°C und 2 h Beschichtungszeit mit einer HOPSA hergestellt wurde. In dieser Abbildung ist zusätzlich die Simulation der XRR-Kurve dargestellt. Die Simulation dieser Kurve zur Bestimmung der Schichtdicke wurde mit dem Programm Plotting GUI¹ durchgeführt. Es wurde eine Schichtdicke von $d=(173,7\pm1,8)$ Å anhand der Abstände der Oszillationen in der XRR-Kurve ermittelt, was in Kapitel 2.3.2 näher erläutert wird. Dabei wurden die Fehler der Schichtdicke mit Hilfe der Simulation abgeschätzt, indem die Schichtdicke verändert wurde, bis eine beobachtbare Abweichung zwischen der gemessenen und simulierten Kurve feststellbar war.

Aus dem Abfall der XRR-Kurve aus Abb. 4.1 konnte eine Rauigkeit von 32,5 Å ermittelt werden, welche der Oberflächen- bzw. der Grenzflächenrauigkeit entspricht. Das angepasste Totalreflexionsplateau (in Abb.4.1 gekennzeichnet), welches proportional zur Streulängendichte (SLD) des Materials auf der Oberfläche der Probe ist, konnte nicht mit dem Literaturwert von $16,78 \cdot 10^{-6}$ 1/Å simuliert werden. Die SLD weicht mit $15,8 \cdot 10^{-6}$ 1/Å von diesem Wert ab, was durch die hohe Rauigkeit zu erklären ist.

 $^{^{1}{\}rm PLOTTING~GUI:~Der~Algorithmus~wurde~von~E.~Kentzinger~und~die~Programmoberfl\"{a}che~von~A.~Glavic~entwickelt.}$

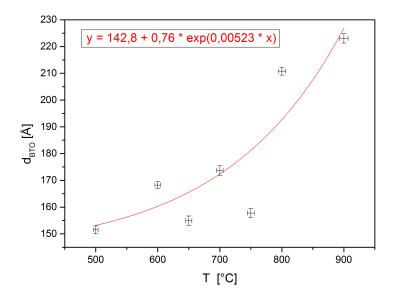


Abb. 4.2: Es sind die ermittelten BaTiO₃-Schichtdicken aus den XRR-Messungen in Abhängigkeit von der Depositionstemperatur dargestellt.

In Abb. 4.2 sind die ermittelten BTO-Schichtdicken, die im Anhang "Tabellen und Abbildungen" in Tabelle 7.1 zusammengefasst sind, in Abhängigkeit von der Beschichtungstemperatur gezeigt. Auch zur Depositonstemperaturbestimmung wurde eine Fehleranalyse durchgeführt, wobei diese durch mehrere Fehler beeinflusst wird. Einerseits durch den Sensor selbst, welcher aufgrund seiner Materialeigenschaft hervorgerufen wird. Dieser Fehler konnte laut Hersteller (Rössel-Messtechnik) mit Hilfe der zulässigen Toleranzen für das Thermoelement (NiCr-Ni, Typ K, Klasse 2) berechnet werden:

$$\Delta T = \pm 0,0075 \cdot T. \tag{4.1}$$

Zusätzlich gibt es einen systematischen Fehler, der durch die Position des Thermoelements in der Vakuumkammer hervorgerufen wird. Aufgrund des Abstandes Temperatursensor zum Substrat wurde nicht die exakte Substrattemperatur ermittelt, sondern die Temperatur in der Kammer, wobei dieser Fehler bei allen Proben gleichermaßen auftritt.

Schließlich wurde aus der Analyse der Kurve in Abb. 4.2, ein exponentieller Anstieg

der Schichtdicke mit zunehmender Temperatur festgestellt. Diese Tatsache wurde später auch bei der Beschichtung mit BTO der MgO-Substrate festgestellt, die für die Bestimmung der Stöchiometrie verwendet wurden, wie in Kapitel 4.4 beschrieben wird.

Für die Interpretation dieses Kurvenverlaufs in Abb. 4.2, wurden mögliche Gründe für die Zunahme der Schichtdicke mit zunehmender Temperatur ermittelt. Eine mögliche Ursache wäre eine höhere Sputterrate Y durch eine Temperaturerhöhung des Targets. Alternativ könnte bei höheren Temperaturen die mittlere freie Weglänge der Atome größer sein und demzufolge mehr Atome das Substrat erreichen. Die mittlere freie Weglänge ist dabei [11, Seite 39]:

$$\lambda = \frac{k \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d^2 \cdot P}.\tag{4.2}$$

4.1.2 Untersuchung der Oberfläche von BTO in Abhängigkeit von der Temperatur

Temperaturveränderungen des Sputterprozesses beeinflussen die Wachstumsbedingungen, die unter anderem die Oberflächenrauigkeit des BTO-Films und die Stöchiometrie variieren. Die Stöchiometrie der Schicht in Abhängigkeit von der Temperatur wird in Kaptitel 4.4.1 näher erläutert.

Zur Untersuchung der Oberfläche wurden an jeder Probe zwei AFM-Messungen an unterschiedlichen Positionen durchgeführt. Es wurde der Mittelwert aus den zwei unabhängigen Messpunkten gebildet und deren Standardabweichung nach der Normalverteilung der Messwerte berechnet.

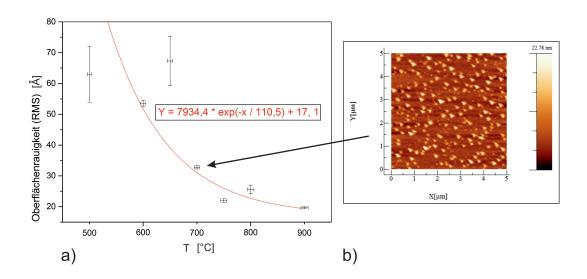


Abb. 4.3: a) Ein exponentieller Verlauf der r_{RMS} -Werte in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Rauigkeit nimmt mit steigender Temperatur ab. b) AFM Oberflächentopologie der Probe, die bei $T=700^{\circ}C$ hergestellt wurde.

In Abb. 4.3 a) ist die Oberflächenrauigkeit gegen die Temperatur aufgetragen, in b) ist ein typische AFM-Bild gezeigt und in Tabelle 4.1 sind die zugehörigen maximalen Peakhöhen (Sp - Wert) aufgelistet. Die Abb. 4.3 a) zeigt einen exponentiellen Abfall der Kurve mit Zunahme der Temperatur, wobei nicht alle r_{RMS} -Messwerte auf der gefitteten Funktion Y liegen. Die Proben, die bei 500°C und 650°C hergestellt wurden, weisen eine große Ungenauigkeit im Messergebnis. Diese Ungenauigkeit wird verursacht durch die ungleichmäßige Verteilung der Inseln auf dem Film. Diese gehören zu den Proben mit den höchsten und flächenmäßig größten Inseln auf der BTO-Schicht. Die AFM-Bilder sind im Anhang "Tabellen und Abbildungen" in Abb. 7.1 zu finden. Bei niedrigen Temperaturen wurde eine größere Rauigkeit auf der Oberfläche des BTO-Films festgestellt, was mit den hohen Sp-Werten aus Tabelle 4.1 belegt werden

T [o C]	0 []
$T [^{\circ}C]$	Sp [nm]
500	49,3
600	37,3
650	31,5
700	25,1
750	16,5
800	36,6
900	14,2

Tab. 4.1: Ermittelte Messwerte aus den AFM-Messungen. Die Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellt wurden, weisen verschiedene Sp-Werte auf. Die maximale Peakhöhe (Sp-Wert) ist der Abstand zwischen dem höchsten Peak und der gemittelten Ebene.

kann. Diese Proben zeigen ein Inselwachstum nach der Stranski-Krastanov Methode [10] auf der Oberfläche des BTO-Films, wobei es zu einer Ansammlung von Atomen kommt.

Bei höheren Temperaturen sinkt die Rauigkeit auf der Oberfläche des Films, wie an den angeordneten Erhöhungen in wiederkehrenden Abständen auf dem AFM-Bildern zu erkennen ist. Eine mögliche Erklärung für die geringere Rauigkeit bei höheren Temperaturen ist eine bessere Verteilung der Atome bei höheren Substrattemperaturen aufgrund einer höheren Beweglichkeit der Atome. Somit stehen auch mehr Atome für das Schichtwachstum zur Verfügung. Außerdem ließ sich feststellen, dass sich die Atome Ba, Ti und O auf der Schicht in Abhängigkeit von der Temperatur in gewissen Abständen ansammeln. Es wäre besonders interessant zu erfahren, welche Atome sich besonders auf der Oberfläche ansammeln, was jedoch in dieser Arbeit nicht untersucht wurde.

4.1.3 Untersuchung der Schichtqualität von BTO

Die kristalline Struktur der BaTiO₃-Schicht wird durch die chemische Zusammensetzung und durch die Gitterparameter sehr stark beeinflusst [12].

Zur Ermittlung der Gitterparameter von BTO, wurde ein $\omega/2\theta$ -Scan (XRD-Messung) des 002-Reflexes näher untersucht, um einen möglichen Zusammenhang zwischen der Beschichtungstemperatur und der BTO-Gitterparameter in Wachstumsrichtung festzustellen.

Um die Schichtqualität des BaTiO₃-Films zu untersuchen, wurde als weitere Untersuchungsmethode ein Rockingscan des 002-BTO-Peaks gemessen, wobei zum Vergleich auch die Rockingkurven vom 002-STO-Peak aufgenommen wurden. Aus der Halbwertsbreite der Rockingkurve wurden in diesem Zusammenhang die Kohärenzlängen ermittelt.

ω/2θ-Scan: 002-BTO-Peak

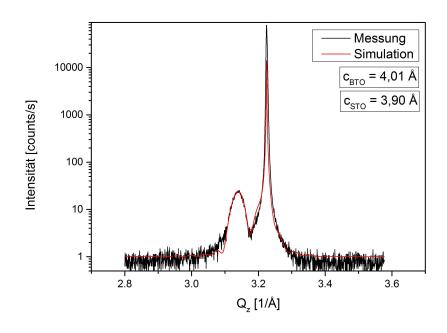


Abb. 4.4: $\omega/2\theta$ -Scan mit Simulation einer STO-Probe, die mit einem BTO-Film gesputtert wurde. Der BTO-Film wurde bei einer Depositionstemperatur von 700°C und einer Beschichtungszeit von 2 h hergestellt.

In Abb. 4.4 wird der Verlauf des $\omega/2\theta$ -Scan (002-Reflex) einschließlich Simulation, der Probe, die bei 700°C und mit 2 h Depositionszeit hergestellt wurde, dargestellt. Die Auswertung dieser XRD-Kurve, die mit Origin abgebildet wurde, erfolgte mit dem Programm Plotting GUI. Mit Hilfe dieses Programmes konnte die Simulation der Messkurve durchgeführt werden, wobei durch Verschiebung der Simulation auf der Q_z -Achse die Gitterparameter von STO und BTO ermittelt werden konnten. Der Fehler der Gitterparameter wurde mit Hilfe des Plotprogramms abgeschätzt, indem

die Werte verändert wurden, solange bis eine leichte Abweichung zwischen der gemessenen und simulierten Kurve feststellbar war.

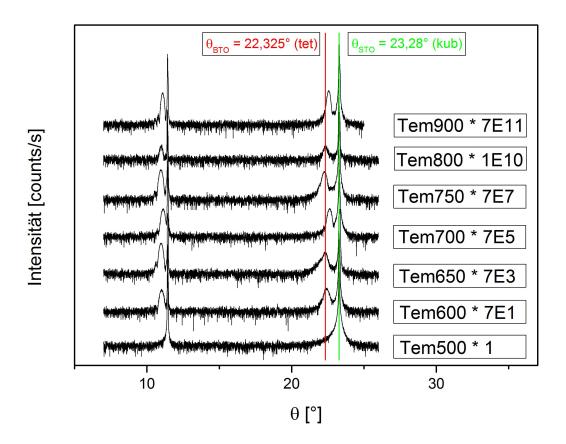


Abb. 4.5: Die XRD-Messungen vom 001- und 002-Reflex von STO-Proben, die über einen BTO-Film auf der Oberfläche verfügen. Diese XRD-Messungen wurden mit einem Offset zur besseren Anschaulichkeit nach oben verschoben (siehe Faktoren in den Beschriftungen). Die BTO-Filme dieser STO-Proben wurden bei verschiedenen Depositionstemperaturen hergestellt.

Die gemessenen XRD-Kurven sind zusammenfassend in 4.5 gezeigt. Die 002-STO-Peaks befinden sich alle auf dem Sollwert für die kubische Phase von

 $\Theta_{STO}=23,28^{\circ}(\hat{=}\ c=3,9\ \text{Å})$ (grüne Linie). Dieser Wert für Θ_{STO} ist vergleichbar mit dem Wert aus [35].

Die rote Linie in 4.5 zeigt einen typischen Literaturwert² für Θ_{BTO} =22,325° ($\hat{=}$ c = 4,06 Å) des 002-BTO-Peaks für die tetragonale Phase an. Es ist deutlich zu erkennen, dass die 002-BTO-Peaks in ihrer Position und Breite variieren. Außerdem ist keine Tendenz der Werte für die Gitterparameter von BTO in Abhängigkeit von der Temperatur zu erkennen, wie es bei der Herstellung von BTO mittels MBE verifiziert wurde [32]. Des Weiteren wurden in den XRD-Messungen (in Abb. 4.5)

 $^{^2}$ Die typischen Literaturangaben des Winkels für den BaTiO $_3$ -Film der tetragonalen Phase liegen zwischen $\Theta_{BTO}{=}21,87^\circ$ ($c_{BTO}=4,137$ Å) [36] bis $\Theta_{BTO}{=}22,55^\circ$ ($c_{BTO}=4,017$ Å) [37].

der 002-BTO-Peaks keine Schichtdickenoszillationen festgestellt, was möglicherweise durch die hohe Rauigkeit oder durch Gitterfehler der BTO-Schicht begründet ist. In den XRD-Messungen ist aufgefallen, dass die 002-BTO-Peaks der Proben, die bei 700°C und 900°C hergestellt wurden, nach rechts verschoben sind, was auf kleinere Gitterparameter hindeutet. Die Probe, die bei 500°C hergestellt wurde, hat keine BTO-Peaks, jedoch wurde mittels XRR-Messung eine Schichtdicke von d=151,5 Å gemessen. Man kann davon ausgehen, dass diese Schicht amorph ist. Die Probe, die bei 800°C hergestellt wurde, ließ sich sehr schlecht justieren da eine Peakaufspaltung zu sehen war, die möglicherweise auf die Netzebenenausrichtung des Substrates zurückzuführen ist, wie in Abb. 4.6 dargestellt ist.

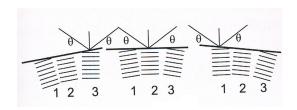


Abb. 4.6: Die verschiedenen Netzebenenrichtungen einer Probe. Aufgrund der Tatsache, dass die Netzebenen nicht parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind, entstehen bei einem Rocking Scan mehrere Peaks, die jeweils einer Richtung entsprechen, entnommen aus [12].

In der Abb. 4.6 ist schematisch die Netzebenenausrichtung eines Materials gezeigt, dass keine optimalen Kristallausrichtungen aufweist. Dadurch haben die XRD-Messung der Proben mit verschiedenen Netzebenenausrichtungen eine geringe Intensität, da nur noch ein Teil der Probe für den Röntgenstrahl sichtbar ist.

Die Amplituden der BTO-Peaks in Abb.4.5, sind im Vergleich zu den STO-Peaks sehr viel kleiner, da die Amplitude mit N^2 skaliert³. Für die Berechnung der Amplituden wird die Beugung in eine Raumrichtung betrachtet [15]:

$$I = I_0 \cdot \left[\frac{\sin(\frac{N \cdot \phi}{2})}{\sin(\frac{\phi}{2})} \right]^2. \tag{4.3}$$

Ein intensiver Peak wird gemessen, wenn viele atomare Ebenen durch ein Material vorhanden sind. Das heißt, es liegt eine sehr dünne BTO-Schicht im Vergleich zur Substratdicke vor, da der BTO-Peak eine geringe Intensität hat. Deshalb ist es wichtig, ein gutes Peak zu Untergrund-Verhältnis in der Messung zu erhalten (lange Messzeit).

³N ist die Anzahl der atomaren Ebenen im Kristall.

Aus den Untersuchungen der XRD-Messungen, der Proben, deren BTO-Filme bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellt wurden, konnte keine Abhängigkeit der Gitterparameter zur Temperatur festgestellt werden. Eine Vermutung ist, dass die BTO-Filme unterschiedliche Schichtdicken aufweisen, was ebenfalls die Gitterparameter verändern kann [3]. Des Weiteren können die Intensitäten der Peaks der einzelnen Probenkomponenten in den XRD-Messungen, einerseits durch die dicke und andererseits durch unterschiedliche Netzebenenausrichtungen variieren.

Die Rockingkurven des 002-Reflexes von BaTiO₃:

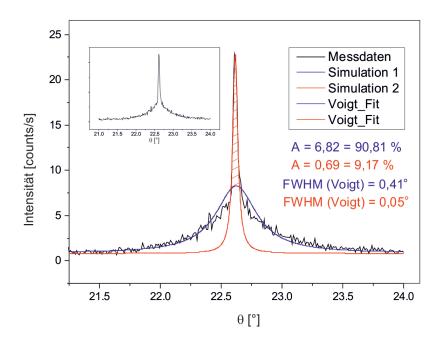


Abb. 4.7: Untypische Rockingkurve vom 002-Reflex eines BTO-Films. Der BTO-Film wurde bei einer Depositionstemperatur von 700°C und einer Beschichtungszeit von 2 h hergestellt. Es wurde eine Flächen- und FWHM-Analyse der übereinanderliegenden Rockingkurven des BTO-Films durchgeführt.

In der Abb. 4.7 ist eine Rockingkurve mit Flächen- und FWHM-Analyse beim 002-BTO-Reflex eines BTO-Films gezeigt. Dieser BTO-Film wurde bei 700°C und einer Beschichtungszeit von 2 h hergestellt. Die Fläche A und die FWHM-Werte wurden mit Origin ermittelt. Die Rockingkurve ist eine der gemessenen Rockingkurven des 002-BTO-Reflexes und repräsentiert alle Messungen der BTO-Filme, die bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellt wurden. Alle Rockingkurven des BTO-Films sind zum Vergleich im Anhang "Tabellen und Abbildungen" in Abb. 7.2 gezeigt. Der Fehler des FWHM-Wertes wurde mit Hilfe der Simulation abgeschätzt, indem der Wert des FWHM verändert wurde, bis eine beobachtbare Abweichung zwischen der Messung und der Simulation festzustellen war. Es liegen zwei Rockingkurven mit unterschiedlichen FWHM-Werten übereinander, sodass naheliegt, dass zwei BTO-Schichtkomponenten eine unterschiedliche kristalline Qualität aufweisen.

Aus dem Vergleich der AFM-Messdaten (siehe Kapitel 4.1.2) und den Rockingkurven konnte eine Korrelation zwischen der integrierten Fläche im Rockingscan und des berechneten Volumens, an dem die Röntgenstrahlen gebeugt wurden, gefunden werden. Der schmale Peak in Abb. 4.7, der einen FWHM-Wert von 0,05° aufweist, hat im Flächenvergleich der Rockingkurven den geringeren Anteil von 9,17 %, sodass dieses den Inseln auf der BTO-Schicht zuzuordnen ist (siehe Abb. 4.8). Besonders auffällig ist, dass die BTO-Inseln eine 8-fach kleinere Halbwertsbreite haben als der breite Peak, welcher die darunter liegenden Schicht, mit der größeren Fläche 90,83 % entspricht.

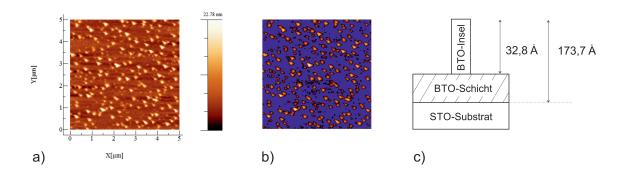


Abb. 4.8: Bestimmung des Volumens der BTO- Schicht und -Inseln der Probe, die Rockingkurve in Abb. 4.7 zeigt. a) AFM-Messung b) Höhenanalyse und c) schematische Darstellung der Probenkomponenten, mit r_{RMS} - und XRR-Werten.

	$A_{Rockingkurve}$ [%]	$A_{Hoehenanalyse} \left[\mu m^2 \right]$	$V_{Hoehenanalyse}$ [%]
BTO-Inseln	$9,\!17$	6,33	7,13
BTO-Schicht	90,83	18,67	92,87

Tab. 4.2: Vergleich der Flächenanalyse der Rockingkurven mit der Volumenanalyse der BTO- Schicht und -Inseln.

Zur Bestimmung des Volumens⁴, aus den AFM-Messungen wurde eine Höhenanalyse mit Hilfe des Programm WSxM durchgeführt, um die Flächenanteile der BTO-Inseln und der BTO-Schicht zu erhalten. Dabei beträgt die Gesamtfläche 25 μm^2 .

 $^{^4}$ Volumen der BTO-Schicht und -Inseln

Die Abb. 4.8 zeigt die Höhenanalyse der AFM-Messung der Probe, die die Rockingkurve in Abb. 4.7 zeigt. Mit den r_{RMS} - und XRR-Werten konnte das Volumen berechnet werden:

$$V_{BTO-Inseln} = A_{Hoehenanalyse} \cdot \overline{r_{RMS,BTO-Inseln}}, \tag{4.4}$$

$$V_{BTO-Inseln} = 6,33 \cdot 10^{-6} \cdot 32,8 \cdot 10^{-10} m^3 = 2,08 \cdot 10^{-14} m^3.$$
 (4.5)

Die Berechnungen bestätigen die Zuordnungen der Rockingkurven zu den BTO-Schichtkomponenten, das in Tabelle 4.2 zusammengefasst ist. Durch Berücksichtigung der Fehler aus den AFM- und XRR-Messungen gibt es eine gute Übereinstimmung der prozentualen Anteile.

Berechnung der lateralen Kohärenzlängen

In Tabelle 4.3 sind alle FWHM-Werte und die zugehörigen lateralen Kohärenzlängen $(D_{Kohaerenz})$ der Probe $(T=700^{\circ}\text{C})$ zusammengefasst. Die lateralen Kohärenzlängen (in der Ebene) stehen unmittelbar im Zusammenhang mit den Halbwertsbreiten der Rockingkurven und beschreiben die kohärent streuenden Bereiche.

	$T=700^{\circ}\mathrm{C}$			
	FWHM [°]	$\theta_{002-Peak}$ [°]	$D_{Kohaerenz}$ [nm]	
breiter Peak $_{BTO}$	0,410	22,65	21,6	
schmaler $Peak_{BTO}$	$0,\!050$	22,65	176,8	

Tab. 4.3: Zusammenfassung der ermittelten FWHM-Werte der Rockingkurven und Kohärenzlängen der BTO-Inseln der Probe, die bei 700°C mit BTO gesputtert wurde.

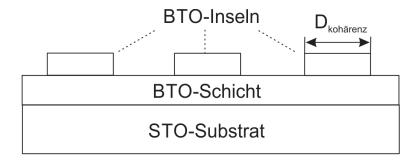


Abb. 4.9: Die laterale Kohärenzlänge $D_{Kohaerenz}$ der BTO-Inseln beträgt 176,8 nm. Die Berechnung erfolgte mit der Debye-Scherrer-Gleichung (Gl. 2.26).

In der Abb. 4.9 ist die laterale Kohärenzlänge der BTO-Inseln gekennzeichnet. Die Berechnungen für die Kohärenzlängen erfolgte mit Hilfe der Debye-Scherrer-Gleichung, die in Kapitel 2.3.3 näher beschrieben ist. Der für die Berechnung benötigte Winkel θ ist in der Tabelle 4.3 angegeben. Es wurde ermittelt, dass der schmale BTO-Peak aus Abb. 4.7 einer großen Kohärenzlänge zugeordnet wird und dem breiten Peak eine kleine Kohärenzlänge. Gleiche Beobachtungen wurden auch in [15, Kapitel 5.1] bestätigt.

Durch eine Kohärenzlängenmessung der BTO-Insel im AFM-Bild, wie es in Abb. 4.9 gezeigt ist, konnte $D_{Kohaerenz}$ mit (171 ± 26) nm gemessen werden. Dies ist im Einklang mit den berechneten Wert für $D_{Kohaerenz} = 176,8$ nm, mit Berücksichtigung der Fehlerbetrachtung für die Debye-Scherrer-Gleichung (Gl. 2.26). Die kleine berechnete Kohärenzlänge $D_{Kohaerenz} = 21,6$ nm kann im AFM-Bild nicht zugeordnet werden. Diese kleine Kohärenzlänge und der breite BTO-Peak der Rockingkurve wird verursacht durch eine gewisse Rauigkeit der Probe. Mögliche Gründe können Fehler in der Kristallstruktur wie Rotationen und Verdrehungen der Netzebenen, Entstehung von Kleinwinkelkorngrenzen, lokale Gitterverzerrungen oder Gitterfehlanpassungsversetzungen sein [12, Seite 282-283], [13].

Zusammenfassung der Rockingscans der 002-BTO-Peaks

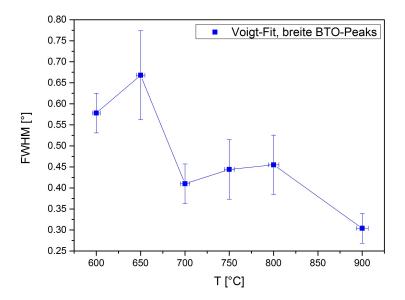


Abb. 4.10: Die FWHM-Werte der Rockingkurven der 002-BTO-Peaks. Alle Rocking-kurven wurden mit einer Voigtfunktion simuliert.

Im Folgenden sollen die Ergebnisse aus den gemessenen Rockingkurven miteinander verglichen werden, um die kristalline Qualität der BTO-Filme zu bewerten.

Die Abb. 4.10 zeigt die ermittelten FWHM-Werte der "breiten" BTO-Rockingkurven⁵, die sich mit der Beschichtungstemperatur ändern. Die Rockingkurven wurden mit einer Voigtfunktion simuliert. Die FWHM-Werte der Rockingkurven nehmen mit Erhöhung der Beschichtungstemperatur ab. Die Probe, die bei $T=900^{\circ}\mathrm{C}$ hergestellt wurde, zeigt die schmalste Rockingkurve. Alle Rockingkurven der BTO-Schicht sind zum Vergleich im Anhang "Tabellen und Abbildungen" in Abb. 7.2 gezeigt. Jedoch sollte bei der Betrachtung der FWHM der Verlauf der gemessenen Rockingkurven berücksichtigt werden. Die Probe ($T=900^{\circ}\mathrm{C}$) mit dem geringsten FWHM-Wert zeigt jedoch eine Peakaufspaltung. Dieses deutet auf eine schlechte Qualität des BTO-Films. Nur die Proben, die bei $T=650^{\circ}\mathrm{C}$ bis $T=750^{\circ}\mathrm{C}$ hergestellt wurden, zeigen keine Peakaufspaltung. Aufgrund dieser Tatsache ist es schwierig, die Probe mit der "besten" kristallinen Kristallstruktur des BTO-Films zu ermittelt, da zwei negative Faktoren⁶ diese beeinflussen. Die Probe $T=700^{\circ}\mathrm{C}$ wird nach dieser Analyse als "gute"⁷ Probe herausgefiltert, da sie den geringsten FWHM-Wert und keine Peakaufspaltung aufweist.

Eine Vermutung ist, dass die Peakaufspaltungen vom Substrat verursacht werden, daher wurden zusätzlich die Rockingkurven der 002-Peaks des Substrates gemessen.

 $^{^5\}mathrm{Die}$ breiten 002-BTO-Peaks sind die Peaks mit der blauen Simulation in 4.7.

 $^{^6\}mathrm{Die}$ negativen Faktoren sind breite Kurven und Peaksplitts.

⁷Die Intensität der Probe $T=700^{\circ}\mathrm{C}$ ist um die Hälfte geringer als bei der Probe $T=900^{\circ}\mathrm{C}$.

Rockingkurven des 002-Peaks des Substrates SrTiO₃

Zum Vergleich wurden zusätzlich die Rockingkurven der 002-STO-Peaks gemessen, um eine mögliche Auswirkung des Substrates auf der BTO-Schicht zu identifizieren. Alle Rockingkurven des STO-Substrates sind entsprechend im Anhang "Tabellen und Abbildungen" in Abb. 7.3 gezeigt.

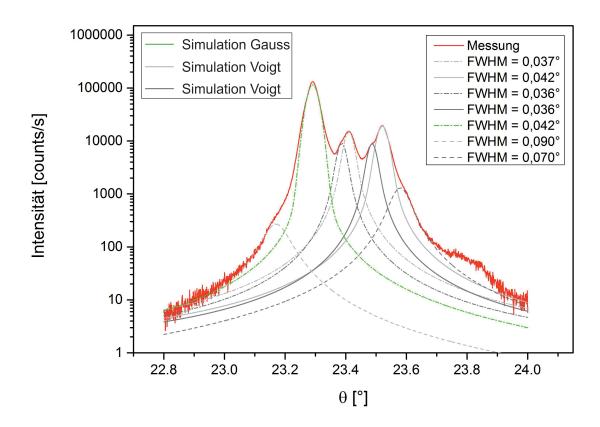


Abb. 4.11: Rockingkurve mit Simulation des SrTiO₃-Substrates, nachdem dieses bei einer Depositionstemperatur von 750°C mit einem BTO-Film gesputtert wurde.

In Abb. 4.11 ist die Messung mit Simulationen einer STO-Rockingkurve des 002-Peaks gezeigt. Alle Rockingkurven, mit Ausnahme der Probe ($T=650^{\circ}\mathrm{C}$), zeigen diesen untypischen Peakverlauf. Die Rockingkurven müssen dabei mit mehreren Funktionen simuliert werden, um die Funktionsverlauf anzunähern. Dies erschwert die Ermittlung der FWHM-Werte dieser Rockingkurven.

Der untypische Rockingkurvenverlauf ist im Einklang mit der Vermutung aus dem letzten Abschnitt. Die verwendeten STO-Substrate von der Firma Mateck haben eine schlechte Qualität, da die Rockingkurven Peakaufspaltungen enthalten. Dadurch ist gleichzeitig der BTO-Film betroffen und besonders die Probe, die bei 800°C hergestellt wurde, zeigt auffällige Peakaufspaltungen. Das BTO hat sich bei dieser Probe in die gleiche Netzebenenrichtung ausgerichtet wie vom STO-Substrat vorgegeben. Um Einflüsse von minderwertigen Substraten zu vermeiden, wurden in späteren Ver-

suchen STO-Substrate der Firma Crystec verwendet.

In späteren Versuchen wurde eine Rockingkurve von einem Crystec-Substrat nach einer thermischen Behandlung gemessen. Diese hat einen FWHM-Wert von 0.035° . Wird dieser FWHM-Wert, mit denen der einzeln simulierten Voigtfunktionen aus Abb. 4.11, der Mateck-Substrate verglichen, ist zu erkennen, dass fünf der simulierten Voigtfunktionen jeweils eine ähnliche Breite $(0.036^{\circ} - 0.042^{\circ})$ aufweisen. Dies belegt die Verkippung der Netzebenen der Mateck-Substrate.

4.2 Thermische Behandlung des Substrats SrTiO₃

Im Kapitel 4.1.3 wurde festgestellt, dass eine geringe Qualität des Substrates eine schlechte Wirkung auf dem BTO-Film hervorruft. Im ersten Schritt soll die Qualität des Substrates vor der Verwendung überprüft werden und im zweiten Schritt soll der Einfluss der Erwärmung des Substrates untersucht werden.

Für diese Untersuchung und für die nachfolgenden Untersuchungen wurde das $SrTiO_3$ Substrat der Firma Crystec verwendet. Dabei wurde eine Rockingkurve des 002-STO-Peaks vor der thermischen Behandlung und nach der thermischen Behandlung aufgenommen. Das Substrat wurde 1 h unter Sauerstoffatmosphäre mit einer Temperatur von 1000° C geheizt.

4.2.1 Untersuchung der kristallinen Qualität von STO

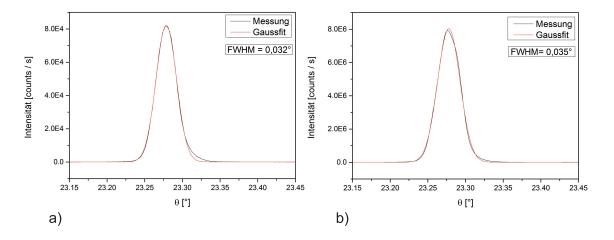


Abb. 4.12: Rockingkurven des 002 Peaks vom STO-Substrat. a) vor Erwärmung des Substrates und b) nach Erwärmung des Substrates.

In der Abb. 4.12 sind die Rockingkurven des 002-Peaks vom Substrat vor und nach der Erwärmung dargestellt. Beide Kurven weisen eine geringe Halbwertsbreite auf, was auf eine gute kristalline Kristallstruktur des STO-Substrates der Firma Crystechinweist.

Die Kurven wurden mit Plotting GUI simuliert und ein Fehler der Halbwertsbreite mit $\Delta FWHM = 0,002$ abgeschätzt. Der FWHM-Wert der Probe nach dem Erwärmungsprozess ist etwas größer, wobei diese Abweichung in etwa im Rahmen der ermittelten Fehlertoleranz liegt. Somit ist zu schließen, dass die durchgeführte Erwärmung des Substrats keinen Einfluss auf die Kristallstruktur hat. Zusätzlich ist eine bessere kristalline Qualität der Crystec-Substrate bestätigt, da sie im Gegensatz zu den Mateck-Substraten keine Peakaufspaltungen enthalten.

4.3 Veränderung des Abstandes zwischen Target und Substrat

Der Abstand a_{ST} zwischen Substrat zum Target verändert durch die Strahlungswärme des Targets die Temperatur des Substrates und hat somit einen Einfluss auf die Stöchiometrie des BTO-Films [4], was zusätzlich die Oberfläche verändert. In diesem Zusammenhang soll die Depositionsrate und die Oberfläche der BaTiO₃-Schicht in Abhängigkeit vom Abstand a_{ST} untersucht werden.

Dieser Abstand, in Abb. 4.13 dargestellt, und die Depositionszeiten wurden verändert, wobei die anderen Prozessparameter der HOPSA beschrieben in Kapitel 3.1 konstant blieben, wie z. B. die Deposionstemperatur mit 700°C. Die Ofenhöhe wurde zwischen 2,0 cm und 4,0 cm verstellt.

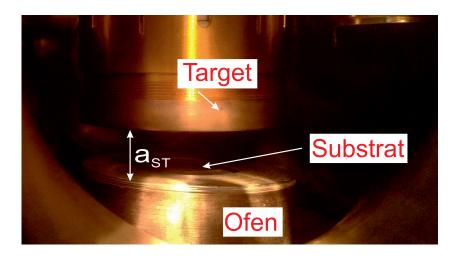


Abb. 4.13: Blick auf den Probenort der HOPSA. Der Substrat-Target-Abstand a_{ST} , hier von 1,5 cm, entspricht einer Ofenhöhe von 4 cm.

4.3.1 Bestimmung der Depositionsrate in Abhängigkeit vom Abstand

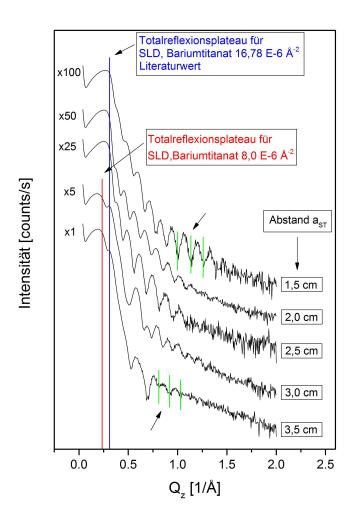


Abb. 4.14: Der Kurvenverlauf der XRR-Messungen der BTO-Filme in Abhängigkeit zum Abstand a_{ST} im Vergleich. Zur besseren Anschaulichkeit wurden die Kurven mit den Faktoren 5, 25, 50 und 100 nach oben verschoben. Mit einer roten und blauen Linie wurden die Totalreflexionsplateaus und mit grünen Markierungen die Abstände der Oszillationen gekennzeichnet.

In Abb. 4.14 sind die XRR-Messkurven von BTO-Filmen, die bei verschiedenen Abständen hergestellt wurden, dargestellt. Die Messkurven wurden mit Plotting GUI simuliert, um die Schichtdicken zu bestimmen. Der mit dem Abstand a_{ST} zunehmend steilere Abfall nach dem Totalreflexionsplateau zeigt, dass die Rauigkeiten von Oberfläche und Grenzfläche mit dem Abstand zunehmen. Die gekennzeichneten Totalreflexionsplateaus in Abb. 4.14 mit einer Streulängendichte (SLD) von BTO deuten auf eine geschlossene BaTiO₃-Schicht. Es ist eine Abnahme der SLD für BTO mit größerem Abstand a_{ST} zu erkennen. Um die XRR-Messungen zufriedenstellend zu

simulieren, war es notwendig, alle Proben mit zwei BTO-Schichten und unterschiedlichen SLD und Rauigkeiten zu berücksichtigen. Die grünen Markierungen in der Abb.4.14, deuten die Abstände der Oszillationen der Kurven an. Die Abstände der Oszillationen der unteren Kurve (mit $a_{ST}=3,5~cm$) sind kleiner als die Abstände der Oszillationen der oberen Kurve (mit $a_{ST}=1,5~cm$). Diese kleineren Oszillationsabstände kommen von einer dickeren BTO-Schicht.

Aus den ermittelten Schichtdicken d und den eingegebenen Depositionszeiten t konnte eine Rate R ermittelt werden, welche definiert ist über R = d/t. Der Fehler auf die Rate ergibt sich aus dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz, wobei der Fehler der Depositionszeit vernachlässigt wurde:

$$\Delta Rate = \sqrt{\left[\frac{1}{t}\right]^2 \cdot \Delta d^2}.$$
 (4.6)

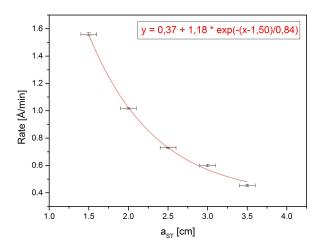


Abb. 4.15: Exponentieller Verlauf der Rate in Abhängigkeit vom Abstand a_{ST} .

Die Rate in Abhängigkeit vom Abstand a_{ST} zwischen Substrat und Target ist in Abb.4.15 gezeigt. Die Rate erfährt einen exponentiellen Abfall, je mehr sich das Substrat vom Target entfernt. Gleichzeitig ändert sich die stöchiometrische Zusammensetzung des BTO-Films, was in Kapitel 4.4.2 näher beschrieben wird.

Modell zur Analyse der XRR-Messungen:

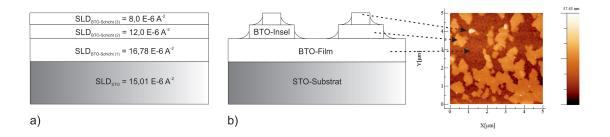


Abb. 4.16: Die Streulängendichten der Probe, gesputtert bei $a_{ST} = 3$ cm, mit den einzelnen Schichtkomponenten, die mit der zugehörigen AFM-Messung verglichen wird. a) Das angenommene Modell mit den verschiedenen SLD und b) die reale Struktur des BTO-Films.

Bei der Bestimmung der Schichtdicken zur Berechnung der Rate gab es Probleme, eine zufriedenstellende Qualität der Simulation der XRR-Messungen zu erreichen. Es war notwendig, ein komplexes Modell anzunehmen, das einen Dichtegradienten im BTO-Film beschreibt. Dieses Modell ist in Abb. 4.16 a) dargestellt. Es zeigt die unterschiedlichen Streulängendichten der Schichtkomponenten einer Probe, die bei einem Abstand $a_{ST}=3$ cm mit BTO gesputtert wurde. Die SLD der einzelnen BTO-Schichten nimmt von oben nach unten zu.

In Abb. 4.14 ist an der roten Markierung eine Kante mit der SLD, die die BTO-Inseln beschreibt (siehe Abb. 4.16b)), gekennzeichnet. Eine weitere Kante in der XRR-Messung liegt genau auf der blauen Linie der SLD für BaTiO₃ mit dem Literaturwert von 16,78 E-6 Å⁻². Diese beiden Kanten deuten auf eine Wachstumsstruktur hin, die in Abb. 4.16 b) gezeigt ist. Die einzelnen Schichtkomponenten der Wachstumsstruktur können der Topographie im AFM-Bild zugeordnet werden.

Ein weiteres Merkmal einer Wachstumsstruktur ist, dass die Schichtdickenoszillationen in der XRR-Messung im Wechsel unterschiedlich hoch sind.

Die Abb. 4.17 zeigt die Simulation der XRR-Messung der Probe, die im Modell in Abb. 4.16 beschrieben ist. Die Messung⁸ und die Simulation dieser Probe ließen sich wegen der Wachstumsstruktur nicht übereinanderlegen, jedoch ist deutlich zu erkennen, dass die gemessenen Oszillationen in der Simulation gut reproduziert werden.

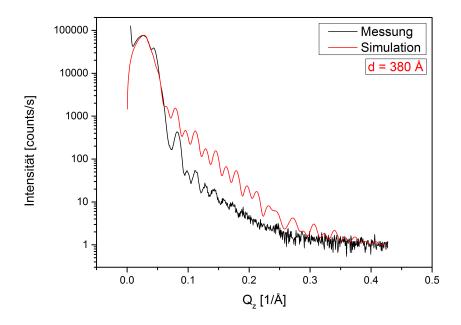


Abb. 4.17: XRR-Messung der Probe, die dem Modell zur SLD in Abb. 4.16 zugeordnet wird. Die Simulation kennzeichnet die Oszillationen der Wachstumsstruktur der XRR-Messung.

⁸ Aus der AFM-Messung ließ sich eine Rauigkeit unterschiedlicher Schichtebenen vom BTO-Film feststellen. Daraus ergibt sich ein off-spekulärer Anteil im spekulären Pfad. Die Messdaten müssen dementsprechend korrigiert werden [15].

4.3.2 Untersuchung der Oberfläche von BTO in Abhängigkeit vom Abstand

Aus den XRR-Messungen des letzten Abschnittes der Proben, die bei unterschiedlichen Abständen a_{ST} hergestellt wurden, wurden aus dem starken Abfall der XRR-Kurven Rauigkeiten ermittelt. Mit einer Untersuchung der Oberflächentopologie dieser Proben soll ein Zusammenhang zwischen geometrische Veränderungen des Sputterprozesses und der Oberflächenbeschaffenheit untersucht werden. Zur Untersuchung der Oberfläche wurden an jeder Probe zwei AFM-Messungen an unterschiedlichen Positionen durchgeführt.

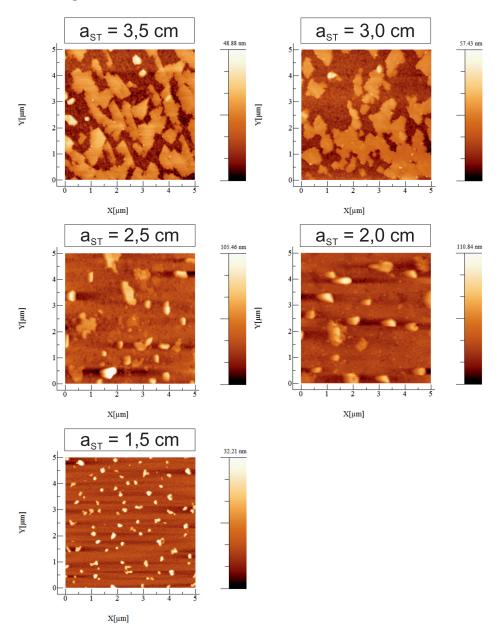


Abb. 4.18: AFM Oberflächentopologie der Proben, gesputtert bei unterschiedlichen Abständen a_{ST} .

a_{ST} [cm]	$r_{RMS1} [\text{Å}]$	$r_{RMS2} [\text{Å}]$	$\overline{r_{RMS}}$ [Å]	$\Delta \overline{r_{RMS}}$ [Å]
3,5	85	78	81	±5
3,0	77	81	79	±3
2,5	147	154	150	±5
2,0	113	126	119	±9
1,5	43	44	43	±1

Tab. 4.4: Ermittelte r_{RMS} -Werte aus den AFM-Messungen der einzelnen Proben mit unterschiedlicher Stöchiometrie. r_{RMS1} und r_{RMS2} kommen von zwei unabhängigen Messpunkten.

In Tabelle 4.4 sind die Daten der AFM-Messungen zusammengefasst. Daraus lässt sich entnehmen, dass alle Proben eine große Oberflächenrauigkeit aufweisen, was durch die Simulation der XRR-Messungen aus Abb. 4.14 schon bestätigt wurde. Anhand der AFM-Bilder in Abb. 4.18 ist eine deutliche Tendenz der Rauigkeit auf der BTO-Oberfläche in Abhängigkeit des Abstandes, bei dem die BTO-Filme hergestellt wurden, zu erkennen. Besonders die Proben, welche bei einen großen Abstand $(a_{ST}=3.5 \text{ cm}; a_{ST}=3.0 \text{ cm})$ gesputtert wurden, sind verschieden gegenüber den anderen Proben. Wie schon aus den XRR-Messung analysiert, weisen diese Proben eine Wachstumsstruktur auf, was in den AFM-Messungen deutlich erkennbar ist, da diese ein Inselwachstum nach der Stranski-Krastanov Methode zeigen [10]. Die Proben $(a_{ST}=2.5 \text{ cm}; a_{ST}=2.0 \text{ cm})$ haben die höchsten $\overline{r_{RMS}}$ -Werte (150 Å; 119 Å), wobei auf der Oberfläche Artefakte ohne Vorzugsrichtung zu erkennen sind. Die Probe $(a_{ST}=1.5 \text{ cm})$ zeigt auf der Oberfläche angeordnete Erhöhungen in wiederkehrenden vergleichbaren Abständen. Diese Probe wurde beim kleinsten Abstand von 1,5 cm hergestellt und weist den geringsten $\overline{r_{RMS}}$ -Wert von 43 Å auf.

4.4 Bestimmung der Stöchiometrie des BTO-Films

Die Stöchiometrie des BTO-Films beeinflusst die Kristallstruktur, die Gitterparameter [33] und letztlich die physikalischen Eigenschaften. Für einen BTO-Film hoher Güte ist ein Verhältnis Barium zu Titan von 1:1 wünschenswert. Die Stöchiometrie wurde mit Hilfe von RBS-Messungen ermittelt.

Um die Stöchiometrie des BaTiO₃-Films bestimmen zu können, wurden für die Beschichtung 10 x 10 mm große MgO - Substrate (von Crystec) verwendet, da es bei dem SrTiO₃-Substrat aufgrund der zum Teil gleichen Zusammensetzung zur Überlagerung der Peaks im RBS-Spektrum kommen würde. Es wird vereinfachend davon ausgegangen, dass sich die Atome auf dem MgO-Substrat in etwa gleich verhalten, wie auf dem SrTiO₃-Substrat und es soll untersucht werden, wie die Stöchiometrie des Films von der Depositionstemperatur und von dem Abstand a_{ST} abhängig ist. Damit die BTO-Filme für die RBS-Messung nachweisbar sind, haben diese eine Schichtdicke von etwa 300 Å.

Die RBS-Messungen wurden von B.Holländer (FZJ, PGI-9) durchgeführt.

4.4.1 Veränderung der Temperatur bei gleichem Abstand

Die Beschichtungstemperaturen wurden im Bereich von 600°C bis 800°C variiert. Die anderen Beschichtungsparameter der HOPSA blieben dabei konstant (z.B. $a_{ST}=1,5$ cm; t=3,2 h, siehe Kapitel 3.1). Diese Parameter wurden auf Grundlage der ermittelten Schichtdicken aus Kapitel 4.1.1 gewählt, um eine Schichtdicke von etwa 300 Å zu erhalten.

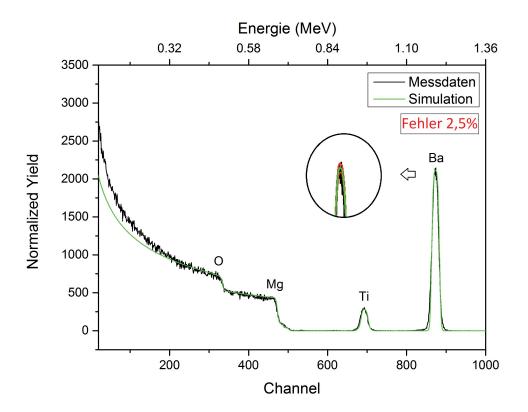


Abb. 4.19: RBS-Messung der Probe, die bei 700°C und einem Abstand a_{ST} von 1,5 cm hergestellt wurde. Die Simulation mit Fehleranalyse dient zur Ermittlung der Stöchiometrie des BTO-Films. Die Peaks können den jeweiligen Elementen von Substrat und Film zugeordnet werden.

Die Abbildung 4.19 zeigt ein typisches RBS-Spektrum einer Probe, die aus den Elementen O, Mg, Ti und Ba zusammengesetzt ist, wobei Barium die höchste Energie der zurück gestreuten Ionen vom Substrat aufweist, da Barium die höchste Masse besitzt. Die Breite der Peaks zeigt die Dicke der Schichten an. Die Peaks der Elemente Sauerstoff und Magnesium sind dabei am breitesten, da diese dem Substrat entsprechen.

Die RBS-Daten wurden mit Hilfe des Programms Rump⁹ [38] simuliert und mit Origin dargestellt. Unterhalb der Rückstreuenergie von 0.32 MeV passt die Simulation

⁹Rump: Der Algorithmus wurde von L.R. Doolittle und M.O. Thompson entwickelt

nicht zur Messung, da es zu Mehrfachstreuungen der Ionen in der Probe kommt, welche eine Abweichung verursachen [B. Holländer, private Kommunikation].

Am Barium-Peak ist zu erkennen, dass die Flanken des Fittes nicht exakt passen. Diese breiten Flanken sind durch Aufladungseffekte der Probe erklärbar: da die Proben Isolatoren sind, lassen sich die Ladungen nur mühsam ableiten. In schwierigen Fällen werden die Proben mit einer leitfähigen Schicht bedampft, um diese Aufladungseffekte zu vermeiden, jedoch war dies bei dieser Versuchsreihe nicht notwendig. Der Fehler der Messung wurde mit Hilfe des Programms Rump abgeschätzt. Dabei wurden die Parameter für Barium, Titan und Sauerstoff verändert, bis der Fit zu dem Plot passte. Durch kleine Veränderungen der Werte für die Parameter, wurde jeweils ein Fehler von 2,5 % ermittelt, wie es in Abb.4.19 gezeigt ist.

Durch Integration der Peaks von Barium und Titan mittels Rump, konnte eine Flächendichte der Atome dieser Elemente ermittelt werden. Dabei lag die Flächendichte von Barium bei $3,42 \cdot 10^{16}$ Atome/ cm^2 und von Titan bei $3,35 \cdot 10^{16}$ Atome/ cm^2 der Probe, die in Abb. 4.19 gezeigt ist. In Abb.4.20 ist zu erkennen, dass der Messpunkt dieser Probe ($T=700^{\circ}\mathrm{C}$) oberhalb des Sollwertes liegt. Daraus ist zu schließen, dass etwas mehr Barium in diesem BTO-Film vorhanden ist.

T [°C]	$x_1 [{ m at}/cm^2]$	$\Delta x_1 \ [{ m at}/cm^2]$	$x_2 [{ m at}/cm^2]$	$\Delta x_2 \ [{ m at}/cm^2]$	y	Δy
600	$3{,}16{\rm E}16$	$7,\!90\!\mathrm{E}14$	$2,\!86\text{E}16$	$7{,}15{\rm E}14$	1,105	0,039
650	$3,\!60\mathrm{E}16$	$9,\!01\mathrm{E}14$	$3,\!59\mathrm{E}16$	8,97E14	1,004	0,036
700	$3,\!42\text{E}16$	$8,\!55\mathrm{E}14$	$3{,}35{\mathrm{E}16}$	$8,\!37\text{E}14$	1,021	0,036
750	$5{,}54{ m E}16$	$1,\!38\!\!\ge\!15$	$6{,}14\mathrm{E}16$	1,53E 15	0,902	0,032
800	$3,\!48\text{E}16$	8,71E 14	$3,\!68\text{E}16$	9,20E14	0,947	0,033

Tab. 4.5: Die ermittelten RBS-Daten aufgelistet; dabei ist T die Depositionstemperatur, x_1 die Flächendichte Barium, x_2 die Flächendichte Titan, Δx_1 der Fehler von 2,5 % der Flächendichte Barium, Δx_1 der Fehler von 2,5 % der Flächendichte Titan, y das Verhältnis Barium zu Titan und Δy der Fehler des Verhältnisses, berechnet mit Hilfe des Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetzes.

Die in der Tabelle 4.5 angegebenen Verhältnisse y von Ba/Ti wurden berechnet mit:

$$y = \frac{x_1}{x_2}. (4.7)$$

Mit dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz ergibt sich als Fehler auf das Verhältnis Barium zu Titan:

$$\Delta y = \sqrt{\left[\frac{1}{x_2}\right]^2 \cdot \Delta x_1^2 + \left[\frac{-x_1}{x_2^2}\right]^2 \cdot \Delta x_2^2}.$$
 (4.8)

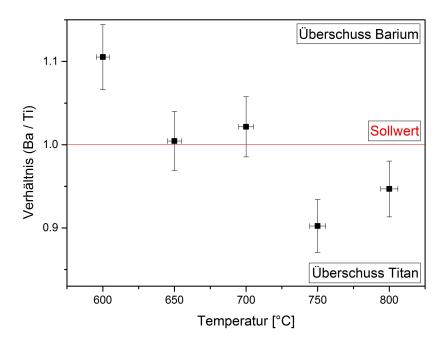


Abb. 4.20: Stöchiometrisches Verhältnis von Barium zu Titan des BaTiO₃-Films in Abhängigkeit von der Temperatur.

In Abb. 4.20 ist das stöchiometrische Verhältnis von Barium zu Titan als Funktion von der Temperatur dargestellt. Die Proben, die bei den Temperaturen 650°C und 700°C hergestellt wurden, liegen mit Berücksichtigung des Fehlers in der Nähe des Sollwerts, bei dem ein gleiches stöchiometrisches Verhältnis von Ba/Ti vorliegt. Die anderen Proben weichen von diesem Wert ab, dabei liegt die größte Abweichung bei etwa 10%.

Es ist festzustellen, dass bei höheren Temperaturen ein Überschuss an Titan vorliegt und bei tieferen Temperaturen eher ein Überschuss an Barium vorhanden ist. Daraus folgt, dass Barium bei höheren Temperaturen flüchtiger ist als Titan, was auch durch die Betrachtung der Siedepunkte bestätigt wird. Die Siedetemperaturen liegen bei $T_{Ba}=1640$ °C [8, Seite 705] und $T_{Ti}=3287$ °C [8, Seite 706].

Es stellt sich die Frage, welche Atome sich besonders auf der Oberfläche ansammeln. Bei der Temperatur 600°C, bei der ein Bariumüberschuss vorliegt, bilden sich größere Inseln mit einem $\overline{r_{RMS}}$ -Wert von 53 Å. Bei einem Titanüberschuss hingegen, bei 750°C, bilden sich kleinere Erhöhungen in wiederkehrenden Abständen mit einem $\overline{r_{RMS}}$ -Wert von 22 Å (siehe Kapitel 4.1.2).

4.4.2 Veränderung des Abstandes bei gleicher Temperatur

In diesem Abschnitt soll die Stöchiometrie in Abhängigkeit vom Abstand a_{ST} zwischen Substrat und Target untersucht werden. Der Abstand a_{ST} wurde dabei auf 1,5 cm, 2,0 cm und 2,5 cm eingestellt. Die anderen Parameter der HOPSA, beschrieben in Kapitel 3.1, blieben konstant (z.B. die Depositionstemperatur = 700°C). Dabei wurde die Depositionszeit gemäß der Rate aus Kapitel 4.3.1 bestimmt, um eine Schichtdicke von etwa 300 Å zu erhalten.

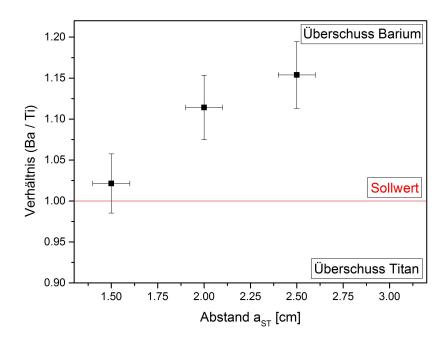


Abb. 4.21: Stöchiometrisches Verhältnis von Barium zu Titan des Ba TiO_3 -Films in Abhängigkeit vom Abstand a_{ST} .

In Abb. 4.21 ist das stöchiometrische Verhältnis von Barium zu Titan als Funktion des Abstandes dargestellt. Das Verhältnis Ba/Ti wird besser, umso näher sich das Substrat am Target befindet. Gleichzeitig ist bei diesem Abstand die Rate am höchsten (Kapitel 4.3.1).

Bei einem großem Abstand ($a_{ST}=2.5~{\rm cm}$) liegt ein Bariumüberschuss im Film vor. Im Kapitel 4.3.2 wurde bei diesem Abstand eine hohe Oberflächenrauigkeit auf dem Film von $\overline{r_{RMS}}=150~{\rm \AA}$ festgestellt.

4.5 Veränderung der Depositionszeit

Die Schichtdicke hat einen Einfluss auf die Gitterparameter der BTO-Elementarzelle [3]. Hierbei kann eine kritische Schichtdicke ermittelt werden, unterhalb der die Filme pseudomorph wachsen [5].

Die Depositionszeiten wurden im Bereich von 1 h bis 4 h variert, um unterschiedliche BTO-Schichtdicken zu erhalten. Die anderen Parameter der HOPSA, beschrieben in Kapitel 3.1, blieben konstant und wurden so eingestellt, dass ein Verhältnis von Barium zu Titan von 1:1 für den BTO-Film zu erhalten war. Dabei wurde die Depositionstemperatur auf 700°C und der Abstand a_{ST} auf 1,5 cm eingestellt.

4.5.1 Bestimmung der BTO-Gitterparameter in Wachstumsrichtung in Abhängigkeit von der Schichtdicke

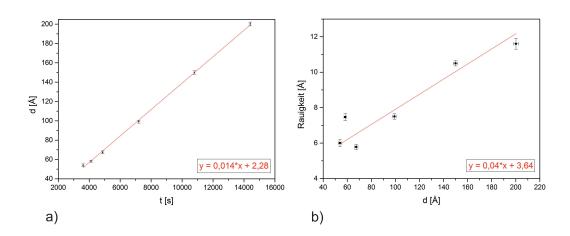


Abb. 4.22: Die Ergebnisse der XRR-Messungen der Proben, die bei unterschiedlichen Depositionszeiten hergestellt wurden. a) Ermittelte Schichtdicken in Abhängigkeit von der Depositionszeit und b) ermittelte Rauigkeiten in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

In Abb. 4.22 sind die Schichtdicken als Funktion der zugehörigen Depositionszeiten und die Rauigkeiten als Funktion der Schichtdicke gezeigt. Die Schichtdicke und die Rauigkeiten wurden durch Simulation der XRR-Daten in Plotting GUI ermittelt. In der Abb. 4.22 b) ist zu erkennen, dass dicke BTO-Schichten eine höhere Rauigkeit haben als dünne, was mit den AFM-Messungen übereinstimmt (Kapitel 4.5.2). Die schichtdickenabhängigen Gitterparameter in Wachstumsrichtung wurden mit Hil-

fe einer XRD-Messung ermittelt.

XRD-Messung:

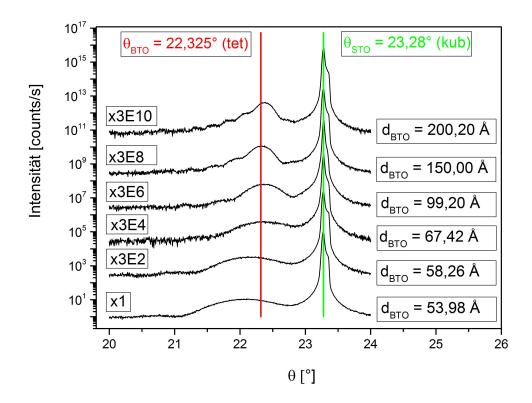


Abb. 4.23: $\omega/2\theta$ -Scans der 002-Reflexe der BTO-Schichten mit unterschiedlichen Schichtdicken. Zur besseren Anschaulichkeit wurden die einzelnen Messungen mit einem Offset nach oben verschoben.

Die Abb. 4.23 zeigt die XRD-Messungen der Proben mit verschiedenen BTO- Schichtdicken im Vergleich. Die rote und grüne Linie entsprechen jeweils dem Winkel von BTO in der tetragonalen Phase und von STO in der kubischen Phase, die laut Phasendiagramm bei Raumtemperatur vorliegen.

Es ist aufgefallen, dass der 002-STO-Peak zusätzlich eine weitere Kante im $\omega/2\theta$ -Scan enthält. Die Cu-Röntgenquelle erzeugt Röntgenstrahlen mehrerer Wellenlängen, die durch Göbelspiegel monochromatisiert werden. Für alle XRD-Messungen wurde die Wellenlänge der Cu-K $_{\alpha 1}$ (λ =1,54 Å) verwendet. Die Wellenlängen für Cu-K $_{\alpha 1}$ und Cu-K $_{\alpha 2}$ liegen sehr nah beieinander, so dass ein geringer Anteil der Cu-K $_{\alpha 2}$ Röntgenstrahlung die Probe erreicht und eine zweite Kante mit geringerer Intensität verursacht.

Die Proben mit den Schichtdicken von 50 Å bis 70 Å haben das Maximum des 002-BTO-Peaks bei $\Theta_{BTO} \leq 22,325^{\circ}$. Der Winkel $\Theta_{BTO} = 22,325^{\circ}$ ($c_{BTO} = 4,06$ Å) entspricht einem typischen Literaturwert¹⁰ für die tetragonale Phase des BaTiO₃-Films

 $^{^{10}}$ Die typischen Literaturangaben des Winkels für den BaTiO_3-Film der tetragonalen Phase liegen zwischen $\Theta_{BTO}{=}21,87^{\circ}~(c_{BTO}=4,137~\text{Å})$ [36] bis $\Theta_{BTO}{=}22,55^{\circ}~(c_{BTO}=4,017~\text{Å})$ [37].

und deutet darauf hin, dass diese dünnen BTO-Schichten kompressiv verspannt sind $(a_{BTO\perp} = c_{BTO} > a_{STO\parallel})$ und pseudomorph gewachsen wurden. Diese Verspannung wird dadurch hervorgerufen, dass die Gitterparameter in Wachstumsrichtung bei gleich bleibenden Volumen der BTO-Elementarzelle größer werden. Dabei nehmen die Gitterparameter in der Ebene der BTO-Schicht die gleichen Werte des Susbtrates an. Außderdem ist zu erkennen, dass die BTO-Peaks sehr breit sind und eine geringe Intensität aufweisen, wodurch sich die Schichtdickenoszillationen nur erahnen lassen. Die Proben mit den Schichtdicken von 100 Å bis 200 Å weisen kleinere Gitterparameter des BaTiO₃-Films auf. Bei dickeren Schichten relaxiert das BTO wieder und nimmt im späteren Verlauf den ursprünglichen Gitterparameter als Volumenwert $c_{BTO} = 4,00$ Å an. Hier haben die BTO-Peaks eine etwas höhere Intensität als bei dünnen BTO-Schichten und weisen sogar Schichtdickenoszillationen auf, welche nur bei Schichten auftreten, die eine gute Qualität besitzen.

Beim Vergleich aller 002-BTO Peaks ist zu erkennen, dass I \propto N ist (vergleiche Gl. 4.3 Kapitel 4.1.3).

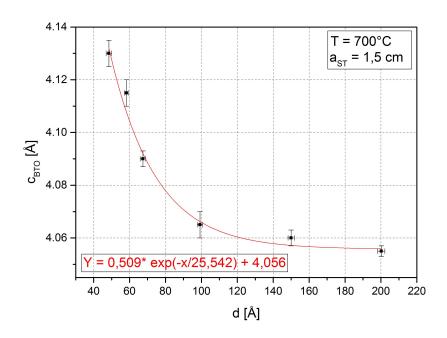


Abb. 4.24: Exponentieller Abfall der BTO-Gitterparameter in Wachstumsrichtung in Abhängigkeit von der Schichtdicke des Films.

In Abb. 4.24 sind die Gitterparameter in Wachstumsrichtung als Funktion der Schichtdicke der BTO-Schicht gezeigt. Die Gitterparameter der BaTiO₃-Schicht variieren
stark und zeigen einen exponentiellen Abfall in Abhängigkeit von der Schichtdicke,
welcher bei der Herstellung von BTO-Schichten auf STO mittels gepulster Laserabscheidung ebenfalls feststellt wurde [5] [33]. Als Ergebnis lässt sich hieraus schließen,
dass sich die Gitterparameter in Wachstumsrichtung bei dickeren Schichten, einem

konstanten Wert von etwa 4,05 Å annähern. Es kann somit eine kritische Schichtdicke von 120 Å ermittelt werden, ab der die BTO-Filme relaxiert wachsen.

4.5.2 Untersuchung der Oberfläche in Abhängigkeit von der Schichtdicke

Aus den bisherigen Untersuchungen wurde ermittelt, dass die Oberflächenrauigkeit eines BTO-Films von der Temperatur und vom Abstand a_{ST} abhängt. Letztlich soll ein Zusammenhang zwischen der Oberflächenrauigkeit und der Schichtdicke des BTO-Films gefunden werden.

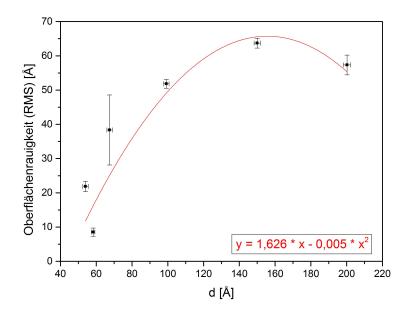


Abb. 4.25: Die Oberflächenrauigkeit in Abhängigkeit von der Schichtdicke; ermittelt aus den AFM-Messungen.

Zur Untersuchung der Oberfläche wurden an jeder Probe zwei AFM-Messungen an unterschiedlichen Positionen durchgeführt. In der Abb. 4.25 ist die Oberflächenrauigkeit in Abhängigkeit von der BTO-Schichtdicke dargestellt. Die mittels AFM-Messung ermittelten Rauigkeiten auf der Oberfläche der Proben dürfen nicht mit den Rauigkeiten aus den XRR-Messungen, in Abb. 4.22 gezeigt, gleichgesetzt werden. Wie in Kapitel 3.3 beschrieben, wurde die Oberflächenrauigkeit auf einem kleinen Messbereich von 5 x 5 μ m gemessen. Hingegen findet bei der XRR-Messung eine Reflexion des Röntgenstrahls an der gesamten Probe statt, wobei dieser an der Ober- und Grenzfläche reflektiert wird.

Aus der Abb. 4.25 ist zu erkennen, dass die Rauigkeit zu dünnen Schichten hin geringer wird, was auch mit den XRR-Messungen im Einklang steht.

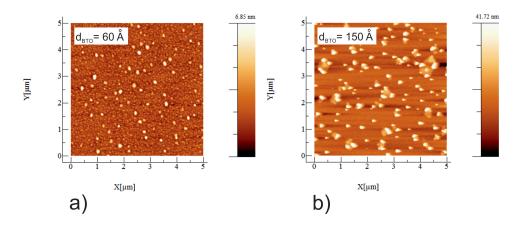


Abb. 4.26: AFM-Bilder von BTO-Schichten mit unterschiedlichen Schichtdicken. Die Schichtdicken sind a) $d_{BTO-Film} = 60 \text{ Å}$ und b) $d_{BTO-Film} = 150 \text{ Å}$.

Zur Veranschaulichung der Topographie der BTO-Filme der schichtdickenabhängigen Proben sind in Abb. 4.26 zwei AFM-Messungen dargestellt. Diese Abbildung zeigt die Proben mit der geringsten a) und der höchsten b) Rauigkeit. Alle anderen AFM-Messungen liegen in der Tendenz dazwischen (siehe Anhang "Tabellen und Abbildungen" in Abb. 7.4)

Aus diesen Messungen ging hervor, dass die Schicht mit der Schichtdicke von d=60 Å die geringste Rauigkeit mit $\overline{r_{RMS}}=8,5$ Å aufweist, wobei die Werte für die Rauigkeiten der dünneren Schichten sehr nah beieinander liegen. Auf dem AFM-Bild (Abb. 4.26a)) sind kleine angeordnete Erhöhungen in wiederkehrenden vergleichbaren Abständen zu erkennen.

Die Probe mit einer dicken BTO-Schicht von d=150 Å (Abb. 4.26b)) zeigt eine ähnliche Topographie mit größeren Erhöhungen mit einem $\overline{r_{RMS}}=63,7$ Å.

In dieser Arbeit wurde die glatteste BTO-Schicht ($\overline{r_{RMS}}=8.5$ Å) mit einer Beschichtungstemperatur von $T=700^{\circ}\mathrm{C}$, einem Abstand von $a_{ST}=1.5$ cm und einer Beschichtungszeit von t=1.14 h präpariert.

5 Zusammenfassung und Diskussion

Die epitaktische Herstellung von BTO-Filmen hoher Güte in einer HOPSA stellte sich Anfangs als komplexe Aufgabe dar. Durch schrittweise Veränderung der "wichtigsten Prozessparameter¹", die Beschichtungstemperatur und des Abstandes a_{ST} [4], gelang es, sich dem Wachstum einer guten BTO-Schicht anzunähern.

Eine Erhöhung der Temperatur führt zu einer größeren Schichtdicke und einer geringeren Rauigkeit (Kapitel 4.1). Die beste kristalline Struktur der BTO-Schicht wurde bei 700°C festgestellt. Außerdem wurde kein negativer Einfluss der Temperatur auf die Qualität der STO-Substrate der Firma Crystec gefunden (Kapitel 4.2). Und in [5, Seite 46-47] wurde ebenfalls geschrieben, dass das STO-Substrat von Crystec für hohe Abscheidetemperaturen geeignet ist.

Ein Inselwachstum nach der Stranski-Krastanov Methode [10] wurde beobachtet, und bei Proben, die bei einem großen Abstand hergestellt wurden, eine hohe Rauigkeit verifiziert (Kapitel 4.3.2). Dazu wurde ein Modell mit unterschiedlichen SLD der BTO-Schichtkomponenten entwickelt, um eine zufriedenstellende Simulation für die XRR-Messungen durchführen zu können. Erwartungsgemäß nimmt die Beschichtungsrate zu großen Abständen a_{ST} ab, da weniger Atome die Oberfläche des Substrates erreichen.

Die beste stöchiometrische Zusammensetzung des BTO-Films wurde bei 650°C, 700°C und bei einem geringen Abstand a_{ST} nachgewiesen. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die Stöchiometrie durch Variation des Abstandes a_{ST} und der Temperatur reguliert werden kann. Es lässt sich an dieser Stelle schlussfolgern, dass die Prozessparameter Temperatur und Abstand a_{ST} verschiedene Einflüsse auf die Schichtdicke, die Rauigkeit der Ober- und Grenzfläche, sowie auf die kristalline Qualität und auf die Stöchiometrie der BTO-Schicht haben.

Aus den aufgrund der AFM-Messungen ermittelten Oberflächenrauigkeiten (Kapiteln 4.1.2 und 4.5.2) lässt sich ableiten, dass BTO-Filme geringer Rauigkeit bei hohen Beschichtungstemperaturen und geringer Beschichtungszeit hergestellt werden können. Es ist bekannt, dass die Gitterparameter des BTO-Films auch von der Stöchiometrie

¹Dazu gehören auch noch der Druck, die Leistung und die Depositionszeit.

abhängen [33]. Im Laufe dieser Arbeit wurden die besten Prozessparameter ermittelt, die eine gute Stöchiometrie der Filme gewährleisten (Kapitel 4.1- 4.4). Die mit diesen Parametern gewachsenen Schichten wurden ausgewählt, um den Einfluss der Schichtdicke auf die BTO-Filme zu untersuchen.

Die BTO-Gitterparameter in Wachstumsrichtung werden mit der Schichtdicke des Films exponentiell kleiner, bis die kritische Schichtdicke erreicht ist. Ab einer BTO-Schichtdicke von $d_{BTO} = 120$ Å ist es energetisch vorteilhafter, Gitterfehlanpassungsversetzungen an der Grenzfläche zwischen Film und Substrat einzubauen [13], so dass die Gitterparameter ihren ursprünglichen Wert von $c_{BTO} = 4$ Å annehmen.

Bei dünnen Schichten treten wegen den großen Gitterparametern (z.b. $c_{BTO}=4,13$ Å) hohe kompressive Verspannungen auf. Allerdings konnte nicht herausgefunden werden, ob eine vollständige kompressive Verspannung dieser BTO-Schichten vorliegt. Es ist weiterhin notwendig, weitere Untersuchungen bezüglichen der kristallinen Qualität der schichtdickenabhängigen BaTiO₃-Filme durchzuführen.

Als Resultat für diese Arbeit lässt sich sagen, dass sich die geeigneten Prozessparameter, um BTO-Filme "guter" Qualität herzustellen, für die HOPSA bei $T=700^{\circ}\text{C}$, $a_{ST}=1.5$ cm und $d_{BTO}=60$ Å (mit t=1.14 h) liegen.

6 Ausblick

Diese Arbeit bietet nur einen kleinen Einblick in Bezug auf die Parameterveränderung in einer HOPSA. Es gibt weitaus mehr Möglichkeiten zur Verbesserung von BTO-Schichten mittels Sputtern.

- In Kapitel 4.5 wurden die BTO-Gitterparameter in Wachstumsrichtung in Abhängigkeit von der Schichtdicke gemessen. Als nächstes Vorgehen können Vierkreisdiffraktometermessungen oder alternativ Diffraktometermessungen (Bruker-D8-Anlage) ([301]-Reflex¹ [5]) durchgeführt werden, um zusätzlich die BTO-Gitterparameter in der Ebene zu ermitteln. Mit den Gitterparametern in der Ebene und in Wachstumsrichtung kann dann die Verzerrung der BTO-Elementarzelle bestimmt werden.
 - In der Literatur [5, Seite 53]² wurde festgestellt, dass mit Zunahme der Gitterparameter in Wachstumsrichtung, die Gitterparameter in der Ebene kleiner werden.
- Außerdem wurden bei dickeren BTO-Schichten 150 Å 200 Å kleinere Gitterparameter ermittelt. Das BTO relaxiert und es bilden sich an der Grenzfläche Gitterfehlanpassungsversetzungen. Diese können durch TEM-Messungen nachgewiesen werden.
- Mit Hilfe der Untersuchung aus Kapitel 4.4 kann nun über die Abstand und Temperatur in der HOPSA auch die Stöchiometrie eingestellt werden. Es ist von Vorteil mit einer Matrix "Temperatur gegen Abstand a_{ST} " eine Probenherstellung durchzuführen und die Stöchiometrie zu messen. So kann auch bei anderen Temperaturen die optimale Stöchiometrie eingestellt werden, z.B. in dem bei 750°C der Abstand a_{ST} vergrößert wird.
- In Kapitel 4.1.3 konnte *keine* Tendenz der BTO-Gitterparameter in Wachstumsrichtung in Abhängigkeit von der Temperatur gefunden werden (Abb. 4.5), da

¹Diese Messung wurde von G. Mussler (PGI-9) durchgeführt und führte zu dem Ergebnis, dass der BTO-Peak nicht messbar war, was vermutlich an einer zu geringen Intensität des [301]-Reflexes der BTO-Schicht liegt. Mit dem Vierkreisdiffraktometer können andere Reflexe z.B. [101], [110], [111] und [211] die eine höhere Intensität aufweisen gemessen werden [39].

 $^{^2}$ PLD-Beschichtung von BaTiO $_3$

sich zugleich die Schichtdicken verändern. Es sollten Proben hergestellt werden, die bei unterschiedlichen Temperaturen die gleiche Schichtdicke aufweisen, um den Einfluss der Gitterparameter in Abhängigkeit von der Temperatur festzustellen.

- Des Weiteren sollten BTO-Filme bei unterschiedlichen Beschichtungsdrücken produziert werden, um zuvor die Beschichtungsrate in Abhängigkeit vom Druck zu ermitteln. Im zweiten Schritt können dann noch Proben bei unterschiedlichen Drücken, aber gleicher Schichtdicke hergestellt werden, um einen Einfluss zwischen BTO-Gitterparameter und Beschichtungsdruck zu verifizieren.
- Darüber hinaus sollte die Temperaturrampe des Abkühlvorgangs nach der Beschichtung verändert werden. Da STO sich durch Temperaturänderungen stärker ausdehnt als BTO, kann diese Volumenänderung einen Einfluss auf die Verspannung in der BTO-Schicht haben. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten α für BTO und STO wurden aus [40] und [41, Seite 97] entnommen. Das Volumen der Materialien ändert sich dann zu ΔV = V₀ γ ΔT mit γ = 3α. Dieses Gesetz gilt unter der Berücksichtigung eines konstanten Druckes [42, Seite 249], der in der Vakuumkammer der HOPSA durch den mks-Druckregler gewährleistet ist, was durch Kontrolle der Log-Daten überprüft wurde.
- Ferner können noch BTO-Filme bei unterschiedlichen Leistungen (z.B. 90 W 120 W) hergestellt werden, was eine Wirkung auf die Beschichtungsrate hat. Ebenso sollte die Homogenität des Plasmas überprüft werden.
- Schließlich kann noch die Substratgröße von 5 x 5 mm auf 10 x 10 mm geändert werden, um eine Untersuchung bezüglich einer konformen BTO-Schicht durchzuführen. Dabei können Rockingkurven aufgenommen werden, da bei Inhomogenitäten mehrere Streuzentren vorhanden sind, die breite Rockingkurven hervorrufen.

7 Zusätzliche Tabellen und Abbildungen

Kapitel 4.1.1 Schichtdickenbestimmung bei unterschiedlichen Temperaturen

T [°C]	500	600	650	700	750	800	900
ΔT [°C]	3,75	$4,\!50$	4,88	5,25	5,63	6,00	6,75
d [Å]	$151,\!50$	$168,\!25$	154,95	173,70	$157,\!80$	210,80	223,05
Δd [Å]	1,50	$1,\!25$	1,75	1,80	1,70	1,50	1,75

Tab. 7.1: Die ermittelten Schichtdicken bei verschiedenen Temperaturen aus Kapitel 4.1.1

Kapitel 4.1.2 Untersuchung der Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur

T [°C]	r_{RMS1} [Å]	r_{RMS2} [Å]	$\overline{r_{RMS}}$ [Å]	$\Delta \overline{r_{RMS}}$ [Å]
500	69,40	56,60	$63,\!00$	9,05
600	54,20	52,70	$53,\!45$	1,06
650	61,60	73,00	$67,\!30$	8,06
700	33,20	32,40	$32,\!80$	$0,\!57$
750	$22,\!40$	21,60	22,00	$0,\!57$
800	$26,\!60$	24,60	$25,\!60$	1,41
900	$19,\!50$	19,90	19,70	0,28

Tab. 7.2: Es sind die Messergebnisse der AFM-Messung bei unterschiedlichen Depositionstemperaturen aus Kapitel 4.1.2 angegeben. r_{RMS1} und r_{RMS2} werden jeweils einer AFM-Messung zugeordnet. Des weiteren ist der $\overline{r_{RMS}}$ -Wert der berechnete Mittelwert und der $\Delta \overline{r_{RMS}}$ -Wert die berechnete Standardabweichung dieser beiden Messungen.

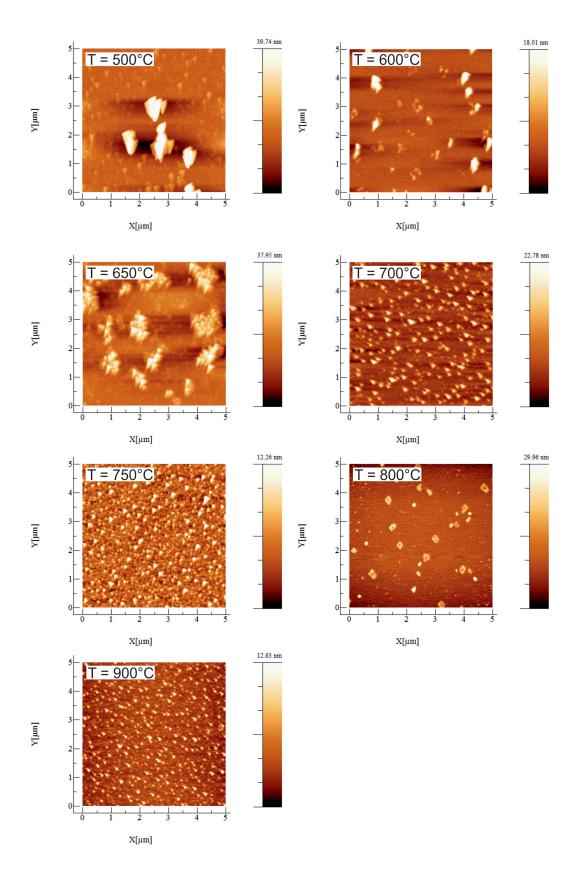


Abb. 7.1: Untersuchung der Oberfläche der BaTiO₃-Schichten mittels AFM.

Kapitel 4.1.3 Rockingkurven des 002-Peaks von Ba TiO_3

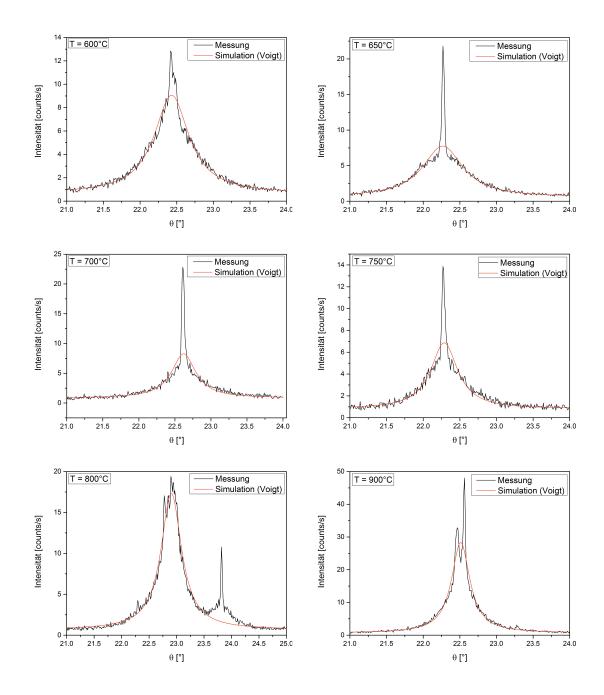


Abb. 7.2: Rockingkurven vom 002-Reflex der BTO-Filme.

Kapitel 4.1.3 Rockingkurven des 002-Peaks von SrTiO₃

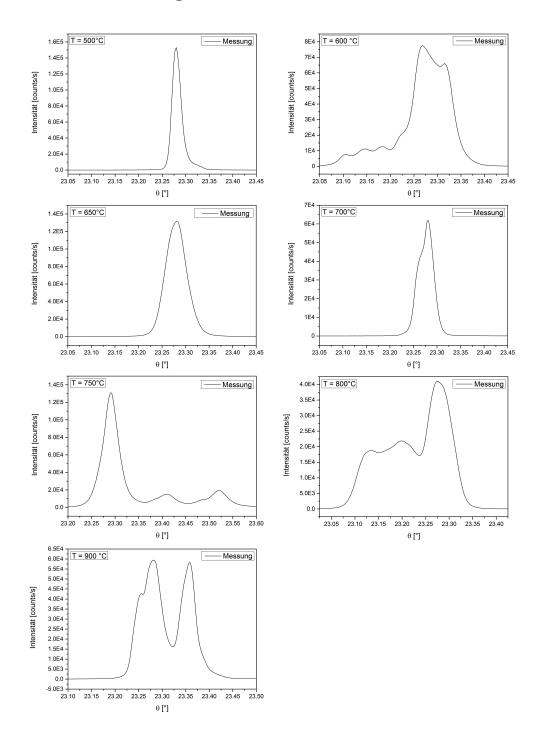


Abb. 7.3: Rockingkurven vom 002-Reflex der STO-Substrate.

Kapitel 4.3.1 Bestimmung der Depositionsrate

Abstand [cm]	Dep. Time [s]	d [Å]	Δd [Å]	Rate [Å/min]	$\Delta ext{ Rate [Å/min]}$
1,5	12457	324,0	2,0	1,561	9,63E-3
2,0	20988	356,0	2,0	1,018	5,72E-3
2,5	29549	359,0	2,5	0,729	5,08E-3
3,0	38016	380,0	5,0	0,600	7,89E-3
3,5	46548	352,0	7,0	0,454	9,02E-3

Tab. 7.3: Abstands- und XRR-Messwerte und Bestimmung der Depositionsrate aus Kapitel 4.3.1. d ist die Schichtdicke und Δd der Fehler der Schichtdicke.

Kapitel 4.5.2 Untersuchung der Oberfläche in Abhängigkeit von der Schichtdicke

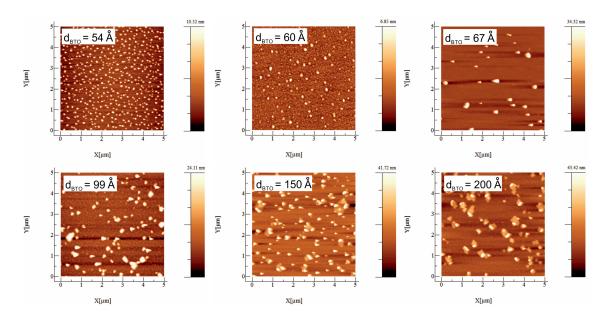


Abb. 7.4: AFM-Bilder von BTO-Schichten mit unterschiedlichen Schichtdicken.

Abkürzungsverzeichnis

BTO Bariumtitanat

CMOS sich ergänzender Metalloxid-Halbleiter (engl. complementary

metal-oxid-semiconducter)

DC Gleichspannung (engl. direct current)

FWHM Halbwertsbreite (engl. full width half maximum)

HOPSA Hochdruck-Sauerstoff-Sputteranlage (engl. high oxygen pressure sputter

automation)

PVD physikalische Gasphasenabscheidung (engl. physical vapour deposition)

RBS Rutherford-Rückstreu Spektrometrie (engl. Rutherford backscattering

spectrometry)

RMS Standardabweichung (engl. root mean square)

RF Hochfrequenz (engl. radio frequency)

SLD Streulängendichte (engl. scattering length density)

STO Strontiumtitanat

XRD Röntgendiffraktometrie (engl. x-ray diffraction)

XRR Röntgenreflektivität (engl. x-ray reflectometry)

Literaturverzeichnis

- [1] M., Siegert: Wachstumsuntersuchungen an Bariumtitanat-Dünnschichten, hergestellt mit gepulster Laserdeposition, Köln, Diss., 2001
- [2] T., Shimizu; D., Suwama; H., Taniguchi; T., Taniyama; M., Itoh: Comparative study of phase transitions in BaTiO₃ thin films grown on (001)- and (110)-oriented SrTiO₃ substrate. In: *Journal of Physics* 25 (2013)
- [3] J., Kim; L., Kim; Y.S., Kim; I.W., Kim; J.H., Je; J., Lee: Thickness Dependent Dielectric Property of BaTiO₃/SrTiO₃ Artificial Lattice. In: Acta Crystallographica 51 (1995), S. 942
- [4] M., Matsuoka ; K., Hoshino ; K., Ono: Low temperature epitaxial growth of BaTiO₃ films by radiofrequency mode electron cyclotron resonance sputtering. In: Journal of Applied Physics 76 (1994), S. 1768
- [5] J., Zippel: Charakterisierung funktionaler oxidischer Dünnfilme und Heterostrukturen, Universität Leipzig, Diss., 2012
- [6] N.F., Hinsche: Elektronische Transporteigenschaften ferroelektrischer Tunnelkontakte, Martin Luther Universität Halle-Wittenberg, Diplomarbeit, 2009
- [7] M., Cernea: Methods for preparation of BaTiO₃ thin films. In: *Opotoelectronics* and Advanced Material 6 (2004), Nr. 4, S. 1349 1356
- [8] H., Stöcker: Taschenbuch der Physik. Bd. 5. Verlag Harri Deutsch, 2004
- [9] A., Venables J.: Introduction to Surface and Thin Film Processes. Cambridge University Press, 2000
- [10] K., Oura; V.G., Lifshits; A.A., Saranin; A.V., Zotov; M., Katayama: Surface Science, An Introduction. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2003
- [11] K., Jousten: Wutz Handbuch Vakuumtechnik. Vieweg + Teubner Verlag, 2010
- [12] L., Spieß; R., Schwarzer; H., Behnken; G., Teichert: Moderne Röntgenbeugung. B.G. Teubner Verlag, 2005

- [13] C., Roder: Analyse struktureller Eigenschaften von GaN mittels hochauflösender Röntgenbeugung bei variabler Messtemperatur, Universität Bremen, Diss., 2007
- [14] T, Brückel; G., Heger; D., Richter; G., Zorn R. R.: Neutron Scattering, Volume 84. Jülich: Forschungszentrum Jülich, 2014
- [15] T., Brückel; G., Heger; D., Richter; R., Zorn: Neutron Scattering, Band 5. Jülich: Forschungszentrum Jülich, 2008
- [16] P., Scherrer: Bestimmung der Größe und inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. In: Göttinger Nachrichten 2 (1918), S. 98–100
- [17] A., Steffen: Herstellung und Charakterisierung von dünnen $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3/(Sr/Ba)TiO_3$ Mehrfachschichten im Hinblick auf "Exchange Bias", RWTH Aachen, Diplomarbeit, 2011
- [18] C., Richter: Untersuchung des Feldeffektes an SrTiO₃/LaAlO₃Heterostrukturen, Universität Augsburg, Diplomarbeit, 2007
- [19] C., Pargmann: Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften eines kapazitiv gekoppelten GEC-Plasmareaktor, Ruhr Universität Bochum, Diplomarbeit, 2001
- [20] D., Schumacher: Interplay between magnetic and dielectric phenomena at transition metal oxide interface, RWTH Aachen, Diss., 2012
- [21] M., Nastasi; J.W., Mayer; HIRVONEN: Ion-Solid Interactions: Fundamentals and Applications. Press Syndicate of the University of Cambridge, 1996
- [22] M., Waschk: Struktur und Magnetismus in epitaktisch gewachsenen LaMnO₃/SrMnO₃ Dünnschichtsystemen, RWTH Aachen, Diplomarbeit, 2012
- [23] T., Schwinn: Erzeugung und Charakterisierung von Nanostrukturen an Oberflächen mit dem Rasterkraftmikroskop, Technische Universität München, Diss., 1994
- [24] D., Schade: Entwicklung und Aufbau eines Glasfaser-Interferometers zur hochauflösenden Auslenkungsdetektion in einem Rasterkraftmikroskop / Forschungszentrum Jülich, Institut für Schicht- und Ionentechnik. 1992. Forschungsbericht
- [25] P., Eaton; P., West: Atomic Force Microscopy. Oxford University Press, New York, 2010
- [26] G., Haugstad: Atomic Force Microskopy, Understanding Basic Modes and Advanced Applications. Hoboken, New Jersey: A John Wiley and Sons, 2012

- [27] I., Horcas; R., Fernández; J.M., Gómez-Rodriguez; J., Colchero; J., Gómez-Herrero; A.M., Baro: WSXM: A software for scanning probe microskopy and a tool for nanotechnology. In: Review of Scientific Instrument 78 (2007), Nr. 013705
- [28] S., Eichler: Untersuchungen zu leerstellenartigen Kristalldefekten nach Ionenimplantation in Halbleitern, Martin Luther Universität Halle Wittenberg, Diss., 1997
- [29] J.W., Mayer; M.A., Nicolet: *Backscattering Spectrometry*. Academic Press, 1978
- [30] MACKINTOSH; P.F., Kane (Hrsg.); G.B., Larrabee (Hrsg.): Characterization of Solid Surface. Plenum Press, New York and London, 1974
- [31] G., Schatz; A., Weidinger: Nukleare Festkörperphysik, Kernphysikalische Messmethoden und ihre Anwendung. B.G. Teubner Stuttgart, 1992
- [32] K., Shimoyama; M., Kiyohara; A., Kubo K. U.; K., Yamabe: Epitaxial growth of BaTiO₃/SrTiO₃ structures on SrTiO₃ substrate with automatic feeding of oxygen from the substrate. In: *Journal of Applied Physics* 92 (2002), S. 4625
- [33] T., Suzuki; Y., Nishi; M., Fujimoto: Effect of Nonstoichiometry on Microstructure of Epitaxially Grown BaTiO₃ Thin Films. In: *Journal Appl. Phys.* 39 (2000), Nr. 10, S. 5970–5976
- [34] Z., Wang; S., Oda; M., Karlsteen; U., Södervall; M., Willander: Structure Analysis of SrTiO₃/BaTiO₃ Strained Superlattice Films Prepared by Atomic-Layer Metalorganic Chemical Vapor Deposition. In: *Journal of Applied Physics* 39 (2000), Nr. 7A, S. 4164–4167
- [35] Yu.A., Abramov ; V.G., Tsirel'son ; V.E., Zavodnik ; S.A., Ivanov ; I.D., Brown: The chemical bond and atomic displacements in SrTiO₃ from x-ray diffraction analysis. In: Acta Crystallographica 51 (1995), S. 942
- [36] R.A., Evarestov; A.V., Bandura: First principles calculations on the four phase of BaTiO₃. In: *Journal of Computational Chemistry* 33 (2012), Nr. 11, S. 1123– 1130
- [37] S., Miyake; R., Ueda: On phase transformation of BaTiO₃. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 2 (1947), S. 93

- [38] L.R., Doolittle: Algorithms for the rapid simulation of Rutherford Backscattering Spectra (Cornell University). In: Nuclear Instrument and Methods in Physics Research, Amsterdam B9 (1985), S. 344–351
- [39] R.H., Buttner; E.N., Maslen: Structural Parameters and Electron Difference density in BaTiO₃. In: *Acta Crystallographica* 48 (1992), S. 764–769
- [40] HE, Yi: Heat capacity, thermal conductivity, and thermal expansion of barium titanate-based ceramics. In: *Thermochimica Acta* 419 (2004), S. 135–141
- [41] A., Herpers: Electrical characterization of manganite and titanate heterostructures, RWTH Aachen University, Diss., 2014
- [42] R., Gross; A., Marx: Festkörperphysik. Oldenbourg Verlag, 2012

Danksagung

Ein herzlicher Dank geht an **Prof. Dr. Thomas Brückel** für die Möglichkeit, dass ich meine Bachelorarbeit am Institut JCNS-2 schreiben konnte.

Ein besonderer Dank geht an **Prof. Dr. Arnold Förster** und an **Dr. Karen Friese** für die engagierte Betreuung und Unterstützung dieser Arbeit.

Weiterhin möchte ich mich bei meinem Betreuer **Markus Schmitz** für die hervorragende Einführung in die Probenpräparation und in die Fachgebiete, sowie für das Lesen dieser Arbeit bedanken.

Ein weiterer Dank geht an **Dr. Bernd Holländer**(PGI-9) für die Durchführung der RBS-Messungen. Ich bedanke mich bei **Dr. Alexander Weber** und **Dr. Ulrich Rücker** für interessante Diskussionen, sowie bei allen die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben. Abschließend möchte ich mich für die freundliche Aufnahme und für die schöne Zeit, die ich zusammen mit den anderen Bachelorstudenten in diesem Institut verbracht habe, bedanken.