

Wachstum und Struktur-Eigenschafts- Beziehungen von epitaktischen antiferroelektrisch/ferroelektrischen oxidischen Multilagen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Frau Ksenia Boldyreva
geboren am 19.02.1980 in Leningrad (Russland)

angefertigt am Max-Planck-Institut
für Mikrostrukturphysik in Halle an der Saale

Gutachter

1. Prof. Dr. D. Hesse
2. Prof. Dr. H. Beige
3. Prof. Dr. D. Lupascu

Halle an der Saale, den 19.12.2007

verteidigt am 23. Juni 2008

urn:nbn:de:gbv:3-000014592

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000014592>]

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	iii
1 Einleitung	1
2 Ferro- und Antiferroelektrika	3
2.1 Struktur und Eigenschaften	3
2.1.1 Ferroelektrika	3
2.1.2 Antiferroelektrika	5
2.1.3 Struktur einiger Perowskite	7
2.2 Dünne Schichten und deren Eigenschaften	12
2.2.1 Bildung und Wachstum dünner Schichten	13
2.2.2 Das epitaktische Wachstum	14
2.2.3 Eigenschaften	17
2.2.4 Miniaturisierung und Größeneffekt	21
3 Experiment und Untersuchungsmethoden	22
3.1 Gepulste Laser-Deposition	22
3.1.1 Aufbau des PLD-Systems	23
3.1.2 Parameter	24
3.1.3 Die in dieser Arbeit benutzten PLD-Parameter	26
3.2 Rasterkraftmikroskopie, Piezoresponse-Mode	27
3.3 Röntgendiffraktometrie	29
3.3.1 Das Grundprinzip	29
3.3.2 Der Aufbau	29
3.3.3 Rockingkurve, Halbwertsbreite und die Korngröße	31
3.4 Transmissionselektronenmikroskopie	32
3.4.1 Das Grundprinzip	32
3.4.2 TEM-Probenpräparation	33
3.5 Elektrische Messungen	34
4 Ergebnisse und Diskussion	36
4.1 Substrate und untere Elektroden	36
4.1.1 STO-Substrate	36
4.1.2 MgO-Substrate	38
4.1.3 Untere Elektroden	38
4.2 Dünne epitaktische PbZrO ₃ -Schichten: Struktur und Eigenschaften	41

4.2.1	(120) _o -orientierte PZO-Schichten	41
4.2.2	(001) _o -orientierte PZO-Schichten	54
4.2.3	Übergitter-Reflexe in der Elektronenbeugung von PZO-Schichten	60
4.2.4	Entstehung der (120) _o - und (001) _o -Orientierungen	61
4.2.5	Temperaturabhängige Messungen	62
4.2.6	Koexistenz von Ferroelektrizität und Antiferroelektrizität in epitaktischen PZO-Schichten mit unterschiedlicher Orientierung . .	63
4.3	Dünne epitaktische Pb(Zr _{0.8} Ti _{0.2})O ₃ -Schichten	69
4.4	Dünne epitaktische Pb(Zr _{0.2} Ti _{0.8})O ₃ -Schichten	75
4.5	Epitaktische PbZrO ₃ /Pb(Zr _{0.8} Ti _{0.2})O ₃ -Multilagen	78
4.5.1	Fehlpassungsrelationen	78
4.5.2	Wachstum und Morphologie	78
4.5.3	Elektrische Eigenschaften	80
4.5.4	Struktur	87
4.5.5	Der dickeninduzierte Phasenübergang in den PZO-Lagen	92
5	Zusammenfassung	96
	Literaturverzeichnis	99
A	Anhang	113
A.1	Ausgewählte kristallographische Daten	113
A.1.1	SrTiO ₃	113
A.1.2	PbZrO ₃	114
A.1.3	PbZr _{0.80} Ti _{0.20} O ₃	116
A.1.4	PbZr _{0.20} Ti _{0.80} O ₃	117
A.1.5	SrRuO ₃	118
A.1.6	BaZrO ₃	119
A.1.7	BaPbO ₃	119
A.1.8	MgO	119
A.2	Auswertung von Beugungsbildern	120
A.3	Kristallographische Formeln	121
	Eidesstattliche Erklärung	123
	Danksagung	125
	Lebenslauf	127
	Publikationen	129
	Konferenzbeiträge	131

Abkürzungen

β_{FWHM} - Halbwertsbreite

A_O oder AFE_O - antiferroelektrisch orthorhombisch

A_T oder AFE_T - antiferroelektrisch pseudotetragonal

a_h, c_h - hexagonale Gitterparameter

a_k - kubischer Gitterparameter

a_o, b_o, c_o - orthorhombische Gitterparameter

a_{pk} - pseudokubische Gitterparameter

a_{rh} - rhomboedrischer Gitterparameter

a_t, c_t - tetragonale Gitterparameter

AFE - antiferroelektrisch

AFM - Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscope)

BPO - Bariummetaplumbat

BZO - Bariumzirkonat

C-V - Kapazität-Spannungs-Abhängigkeit

d_{gr} - Grenzdicke zur Entstehung einer zusätzlichen $(001)_o$ -Orientierung in $(120)_o$ -orientierten PZO-Schichten

E_k - kritisches Feld

F_R oder FE_R - ferroelektrisch rhomboedrisch

F_T oder FE_T - ferroelektrisch tetragonal

FE - ferroelektrisch

FFT - schnelle Fourier-Transformation

hdp - hexagonal dichteste Kugelpackung

$(hkl)_h$ - hexagonal indizierte Kristallebene

$(hkl)_k$ - kubisch indizierte Kristallebene

$(hkl)_o$ - orthorhombisch indizierte Kristallebene

$(hkl)_{pk}$ - pseudokubisch indizierte Kristallebene

$(hkl)_{rh}$ - rhomboedrisch indizierte Kristallebene

$(hkl)_t$ - tetragonal indizierte Kristallebene

h_c - kritische Dicke für Spannungsrelaxation in einer dünnen Schicht

HRTEM - hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie

I-V - Strom-Spannungs-Abhängigkeit

JCPDS - Tabellen des "Joint Committee on Powder Diffraction Standards"

krz - kubisch-raumzentriertes Gitter

MBE - Molecular Beam Epitaxy

ML und MLs - Multilage bzw. Multilagen

MOCVD - Metal-Organic Chemical Vapour Deposition

MOD - Metal-Organic Deposition

MOS - Metal-Oxide-Semiconductor

MPB - morphotrope Phasengrenze

MWR - Maxwell-Wagner-Relaxation

P_s - Sättigungspolarisation

PE - paraelektrisch

P-E oder P-V - Polarisations-Feld- bzw. Polarisations-Spannungs-Hysterese

PFM - Piezoresponse-Rasterkraftmikroskop

PLD - gepulste Laser-Abscheidung (Pulsed Laser Deposition)

PTO - Bleititanat

PVD - Methode der physikalischen Abscheidung aus der Dampfphase

PZO - Bleizirkonat

PZT - Blei-Zirkonat-Titanat

PZT(20/80) - $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$

PZT(80/20) - $\text{PbZr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$

RMS - Rauigkeit einer Oberfläche (root-mean-square roughness)

RSM - Reciprocal Space Mapping in der Röntgendiffraktometrie

SAED - Elektronen-Feinbereichsbeugungsbild (Selected Area Electron Diffraction)

SRO - Strontiumruthenat

STO - Strontiumtitanat

T_c - Curie-Temperatur

t_{kr} - kritische Dicke des strukturellen Phasenüberganges in dünnen PZO-Lagen

TDs - durchstoßende Versetzungen (threading dislocations)

TEM - Transmissionselektronenmikroskop(ie)

XRD - Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffraction)

ZA - Zonenachse

1 Einleitung

Die Miniaturisierung der heutigen Bauelemente aus dielektrischen Materialien mit großer Dielektrizitätskonstante ist derzeit hochaktuell. Die oxidischen Perowskite (wie z.B. BaTiO_3 , PbTiO_3) bieten sich als passende Kandidaten dafür an. Deren dünne Schichten und Eigenschaften werden gegenwärtig umfassend untersucht.

Epitaktische Multilagen (MLs), die aus Perowskiten bestehen (z.B. $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$) stellen relativ neue Systeme dar, deren ferroelektrische oder dielektrische Eigenschaften im Vergleich zu den Komponentenmaterialien verändert bzw. verbessert sind. Elastische Spannungen bzw. Verzerrungen und/oder Kopplungsphänomene können zu neuen Eigenschaften führen, besonders in dünnen Multilagen, die aus ultradünnen Schichten bestehen. Zum Beispiel untersuchten Kanno *et al.* [1] $\text{PbZrO}_3/\text{PbTiO}_3$ -Multilagen und beobachteten einen Anstieg der Dielektrizitätskonstante, wenn die Einzellagendicke bei konstanter Gesamtdicke reduziert wurde. Dieses Verhalten wurde mit Hinblick auf die fehlpassungsinduzierten Spannungen zwischen den Schichten und durch die Wechselwirkung zwischen den Dipolen an den Grenzflächen erklärt. Dennoch zeigte die Hysterese nur ferroelektrisches Verhalten, unabhängig von der Einzellagendicke (4 nm oder 40 nm).

Ziel dieser Arbeit ist es, antiferroelektrisch/ferroelektrische Multilagen, bestehend aus Bleizirkonat und Blei-Zirkonat-Titanat, herzustellen, um ihre Eigenschaften und die dabei auftretenden Effekte zu untersuchen. Im Abschnitt 2.1 wird zunächst der physikalische Hintergrund der ferro- und antiferroelektrischen Eigenschaften von einigen Perowskiten erklärt. Im folgenden Abschnitt 2.2 werden Bildung und Wachstum dünner Schichten, sowie einige Eigenschaften dünner Perowskit-Schichten erörtert. Hier wird auch das epitaktische Wachstum dünner Schichten angesprochen. Anschließend werden im Abschnitt 3.5 die Methode zur Herstellung der verwendeten Multilagen und die Charakterisierungsmethoden erläutert. Die in dieser Arbeit untersuchten Multilagen wurden mit Hilfe der gepulsten Laserdeposition hergestellt, deren Aufbau und Funktionsweise im Abschnitt 3.1 beschrieben werden. Die Morphologie und die lokalen Eigenschaften der Proben wurden mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (auch im Piezoresponse-Mode) untersucht, deren Prinzipien im Abschnitt 3.2 skizziert werden. In den Abschnitten 3.3 und 3.4 sind die Aufbauten und Grundprinzipien der Röntgendiffraktometrie und der Transmissionselektronenmikroskopie dargestellt. Wie die elektrischen Eigenschaften gemessen wurden, ist im Abschnitt 3.5 beschrieben.

Das Kapitel 4 beschäftigt sich mit den Ergebnissen der Untersuchung der Struktur-

Eigenschafts-Beziehungen der hergestellten dünnen Schichten und Multilagen. Vorher aber werden die Substrate und die unteren Elektroden angesprochen. Der Abschnitt 4.2 ist allein den dünnen Bleizirkonat-Schichten mit verschiedenen Orientierungen gewidmet. Hier werden u.a. die Gründe der Entstehung unterschiedlicher Orientierungen und das Phänomen des zusätzlichen Auftretens ferroelektrischer Eigenschaften im antiferroelektrischen Bleizirkonat diskutiert. Die Struktur und Eigenschaften von rhomboedrischen und tetragonalen Blei-Zirkonat-Titanat-Schichten werden in den Abschnitten 4.3 und 4.4 beschrieben. Morphologie, Struktur und Eigenschaften der antiferroelektrisch/ferroelektrischen Multilagen werden schließlich im Abschnitt 4.5 dargestellt und diskutiert. Auch die Hintergründe der dabei beobachteten Effekte werden diskutiert.

Schließlich werden die Ergebnissen der Arbeit im Kapitel 5 zusammenfassend diskutiert, und es wird ein Ausblick gegeben.

2 Ferro- und Antiferroelektrika

2.1 Struktur und Eigenschaften

2.1.1 Ferroelektrika

Als pyroelektrisch bezeichnet man Materialien, die in der Abwesenheit eines elektrischen Feldes eine spontane Polarisation aufweisen [2]. Kann die Richtung der spontanen Polarisation geändert werden, indem man ein elektrisches Feld (oder eine mechanische Spannung) anlegt, heißen die Materialien "ferroelektrisch" (FE).

Zu den oxidischen Ferroelektrika gehören Materialien, die aus zwei Metalloxiden bestehen, wie z.B. BaTiO_3 (BaO und TiO_2) oder PbTa_2O_6 (PbO und Ta_2O_5). Die in dieser Arbeit untersuchten oxidischen Verbindungen besitzen die Perowskitstruktur, die schematisch in der Abbildung 2.1.a dargestellt ist. Sie besitzen kubische oder pseudokubische Symmetrie, d.h. eine ideal kubische oder eine etwas verzerrte kubische Elementarzelle.

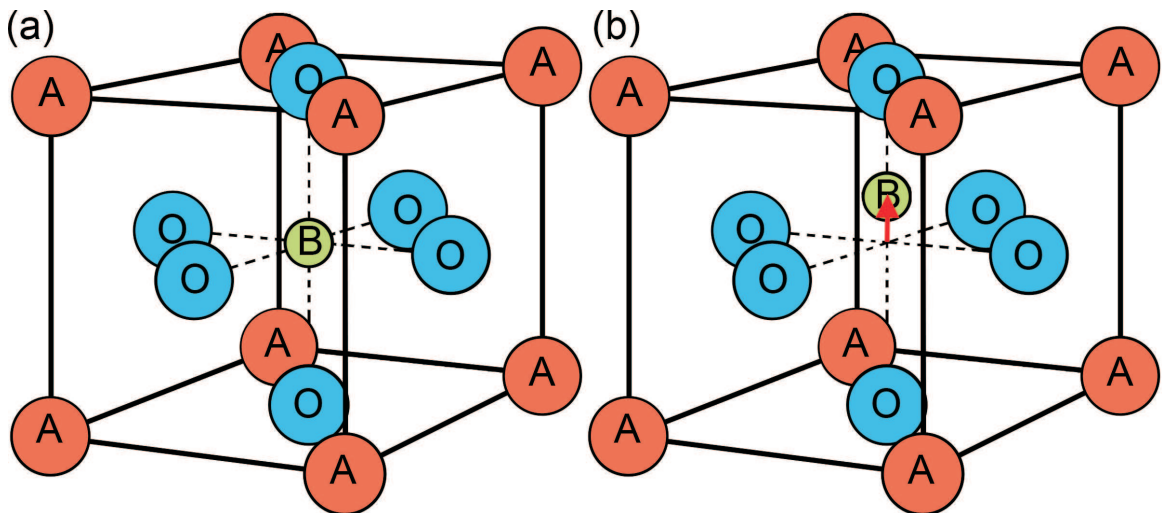


Abbildung 2.1: Die Perowskitstruktur ABO_3 in der (a) paraelektrischen Phase, (b) ferroelektrischen Phase.

Ob ein ABO_3 -Kristall in der Perowskit-Struktur kristallisiert, hängt von dem sogenannten Toleranzfaktor ab. Der von W. M. Goldschmidt eingeführte Toleranzfaktor

beschreibt die Stabilität eines Perowskit-Kristalls:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)}, \quad (2.1)$$

mit r_A , r_B und r_O - Radius des Kations auf dem A-Platz, B-Platz bzw. Sauerstoff-Platz. Bei einem Toleranzfaktor $0,77 < t \leq 1$ ist die Perowskitstruktur stabil.

Ein weiteres Merkmal der Ferroelektrika ist die Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisation: oberhalb einer bestimmten Übergangstemperatur (Curie-Temperatur T_c) verschwindet die spontane Polarisation. Dabei findet ein struktureller Phasenübergang statt. Die Verbindung wird paraelektrisch (PE). Unterhalb von T_c verschieben sich die Ionen so, dass das Symmetriezentrum verloren geht; somit entsteht eine spontane dielektrische Polarisation (Abbildung 2.1.b).

Das Verhalten eines Ferroelektrikums unterhalb der Curie-Temperatur ist von seiner Domänenstruktur abhängig [2]. Die Aufspaltung in Bereiche mit unterschiedlicher Richtung der spontanen Polarisation kann folgenderweise qualitativ beschrieben werden. Wenn ein Kristall homogen polarisiert ist, induzieren die auf den Oberflächen entstehenden Ladungen ein Depolarisationsfeld. Die Aufspaltung in Domänen verringert das Depolarisationsfeld und dessen Energie. Für die genauere Erklärung muss man auch die mechanischen Spannungen in Betracht ziehen. Um die Domänen in einem Multidomänenkristall neu zu ordnen, legt man ein externes elektrisches Feld an. Demzufolge ändert die spontane Polarisation ihre Richtung in einigen Teilen des Kristalls. Der Umpolungsprozess eines Ferroelektrikums zeichnet sich durch eine typische Hysteresekurve aus, die die Abhängigkeit der Polarisation von einem angelegten elektrischen Feld mit genügend großer Feldstärke beschreibt (Abbildung 2.2).

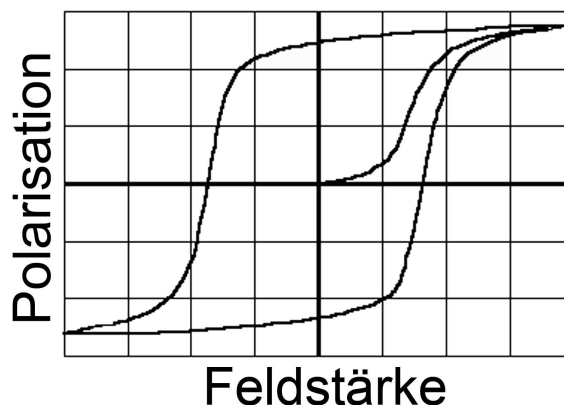


Abbildung 2.2: Dielektrische Hysteresekurve (P-E) eines Ferroelektrikums.

Die Domänen werden durch Domänenwände voneinander getrennt. Wenn die Richtung der spontanen Polarisation in einem Bereich eines ferroelektrischen Kristalls um 180° oder 90° verschieden von der im benachbarten Bereich ist, bezeichnet man solche Bereiche als 180° - bzw. 90° -Domänen [3].

Thermodynamisch lässt sich ein Ferroelektrikum mit Hilfe der Ginsburg-Landau-Theorie beschreiben [3]. Ginsburg wählte das Quadrat der spontanen Polarisation als Ordnungsparameter, der zur Charakterisierung der Ordnung eines Ferroelektrikums dient. Nach der Reihenentwicklung der freien Energie F (es wurden nur Glieder berücksichtigt, die von der Polarisation P abhängen) erhält man (ungerade Ordnungen entfallen aus Symmetriegründen):

$$F = F_0 + \frac{\alpha}{2}P^2 + \frac{\beta}{4}P^4 + \frac{\gamma}{6}P^6 \quad (2.2)$$

wo F_0 die freie Energie in der paraelektrischen Phase und α , β und γ Koeffizienten sind. Dabei ist nur α temperaturabhängig: $\alpha = \alpha'(T - T_c)$. Mit $\chi = 1/\alpha$ (χ - dielektrische Suszeptibilität), folgt das Curie-Weiß-Gesetz für die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Suszeptibilität oberhalb des Curiepunktes:

$$\chi = \frac{C}{T - T_c}, \quad (2.3)$$

mit C - Curie-Konstante und T_c - Curie-Temperatur.

2.1.2 Antiferroelektrika

Wenn sich beim Phasenübergang aus der paraelektrischen Phase die Ionen eines Ferroelektrikums nicht parallel zueinander, sondern antiparallel zueinander verschieben, bezeichnet man das Material als antiferroelektrisch (AFE) [4]. In der Perowskitstruktur kristallisierende Antiferroelektrika (z.B. PbZrO_3) besitzen daher eine Struktur, wie sie schematisch in der Abbildung 2.3 dargestellt ist.

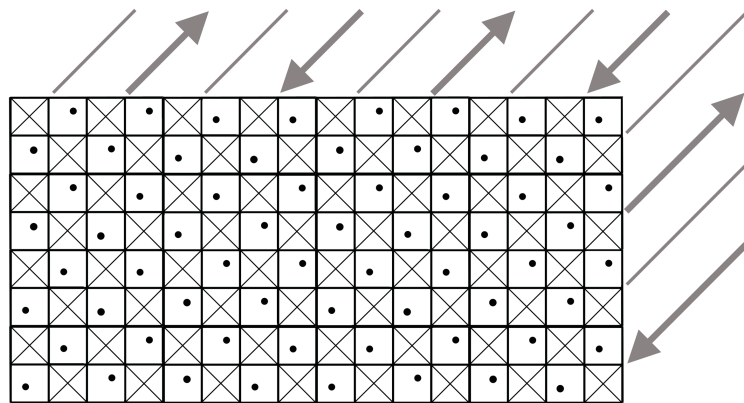


Abbildung 2.3: Struktur eines antiferroelektrischen Kristalls mit der Perowskitstruktur ABO_3 . Die Pfeile deuten die Polarisationsrichtungen an. Die schwarzen Punkte bezeichnen die A-Ionen, die Kreuze sind die Sauerstoffoktaeder.

In einem solchen Kristall ist die resultierende spontane Polarisation gleich Null. Da es ein Symmetriezentrum besitzt, zeigt ein Antiferroelektrikum keinen Piezoeffekt. In Analogie zu den Ferroelektrika beobachtet man einen strukturellen Phasenübergang

in den paraelektrischen Zustand. Bei diesem Übergang ändert sich die Zahl der Ionen in der Elementarzelle [3]. Dies äußert sich durch sogenannte Überstrukturlinien in der Röntgenbeugung. Da die freie Energie der antiferroelektrischen Phase sich nur wenig von der einer ferroelektrischen Phase unterscheidet [5, 6], kann ein Antiferroelektrikum bei Anlegen eines externen elektrischen Feldes E^{ext} in den ferroelektrischen Zustand übergehen, sobald $E^{ext} > E_k$ (E_k - kritisches Feld). Dabei beobachtet man bei einem solchen erzwungenen Phasenübergang eine sogenannte Doppelhystereseschleife ("double loop"), wie die Abbildung 2.4 schematisch zeigt. Im starken Feld ($E > E_k$) ist die parallele Anordnung der Dipolmomente energetisch günstiger, als die antiparallele. Bei kleineren Feldstärken ist die Abhängigkeit der dielektrischen Polarisation vom äußeren Feld praktisch linear.

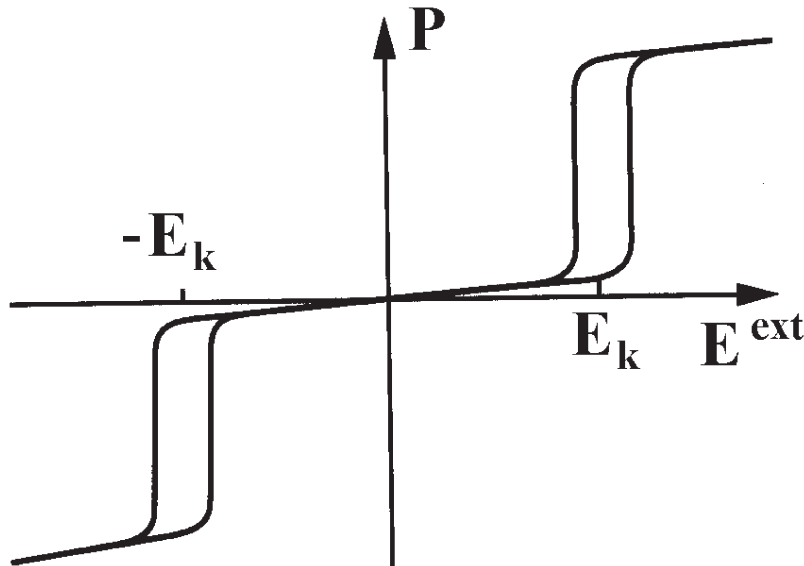


Abbildung 2.4: Doppelhystereseschleife eines Antiferroelektrikums. Bei den Feldern größer als E_k findet ein erzwungener AFE-FE-Phasenübergang statt.

Eine genauere phänomenologische Beschreibung der Antiferroelektrizität ist in einer Reihe von Originalarbeiten [7–15] zu finden. PbZrO_3 kann als Prototyp eines Antiferroelektrikums gelten. Die Temperatur des AFE-PE-Phasenübergangs ist vom äußeren elektrischen Feld abhängig (quadratische Proportion) [12], aber das kritische Feld E_k ist linear von der Temperatur anhängig (Abbildung 2.5). Die Temperatur des AFE-PE-Phasenübergangs verschiebt sich in Richtung höherer Temperaturen, wenn man den hydrostatischen Druck erhöht [16, 17].

Es ist noch hervorzuheben, dass in einigen Kristallen eine komplizierte Anordnung der Dipolmomente vorliegt, was sich in einer Koexistenz von ferroelektrischen und antiferroelektrischen Eigenschaften widerspiegelt [5].

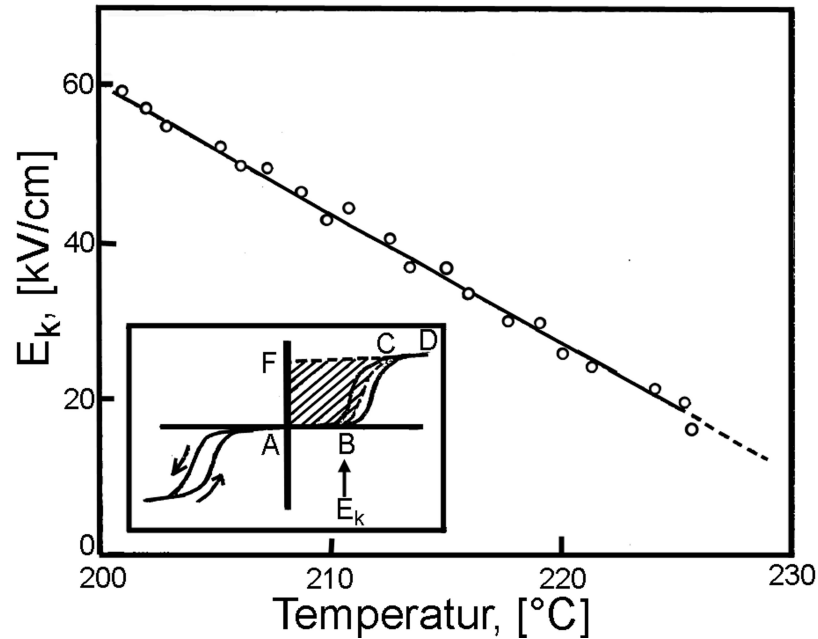


Abbildung 2.5: Temperaturabhängigkeit des kritischen Feldes für den erzwungenen AFE-FE-Phasenübergang [18].

2.1.3 Struktur einiger Perowskite

Strontiumtitanat SrTiO_3

Strontiumtitanat (STO) besitzt Perowskitstruktur (Abbildung 2.1) mit einem Sr-Ion in der Mitte und Ti-Ionen auf den Ecken des Würfels. Bei Zimmertemperatur ist STO paraelektrisch und hat kubische Symmetrie mit dem Gitterparameter $a_k = 3,905 \text{ \AA}$ (Der Index "k" steht für kubisch). Ausführliche Informationen bezüglich der Eigenschaften von Strontiumtitanat sind in [19] zu finden. STO wird sehr häufig als Substrat für die Herstellung dünner Schichten verwendet (s. Abschnitt 4.1.1, Seite 36).

Strontiumruthenat SrRuO_3

Strontiumruthenat (SRO) hat orthorhombische Symmetrie bei Zimmertemperatur mit folgenden Gitterparametern: $a_o = 5,536 \text{ \AA}$, $b_o = 7,852 \text{ \AA}$ und $c_o = 5,573 \text{ \AA}$ (Der Index "o" steht für orthorhombisch). Andererseits kann SrRuO_3 als pseudokubisch mit $a_{pk} = 3,928 \text{ \AA}$ beschrieben werden (Der Index "pk" steht für pseudokubisch). Dank seiner nahe bei der des STO liegenden Gitterkonstante, der gleichen Perowskitstruktur wie STO und seiner relativ guten Leitfähigkeit wird SRO sehr oft als Elektrode für elektrische Messungen an dünnen Schichten benutzt (nähere Information: s. Abschnitt 4.1.3, Seite 38).

Blei-Zirkonat-Titanat $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$

Das Blei-Zirkonat-Titanat-System ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ oder PZT) ist eine feste Lösung (lückenlose Mischkristallreihe) des antiferroelektrischen Bleizirkonats (PbZrO_3 , s. weiter im Text) und des ferroelektrischen Bleititanats¹ (PbTiO_3 , PTO). Das Phasendiagramm (Abbildung 2.6.a) zeigt, wie die Curie-Temperatur und die Kristallsymmetrie des PZT-Systems von dessen Zusammensetzung abhängen.

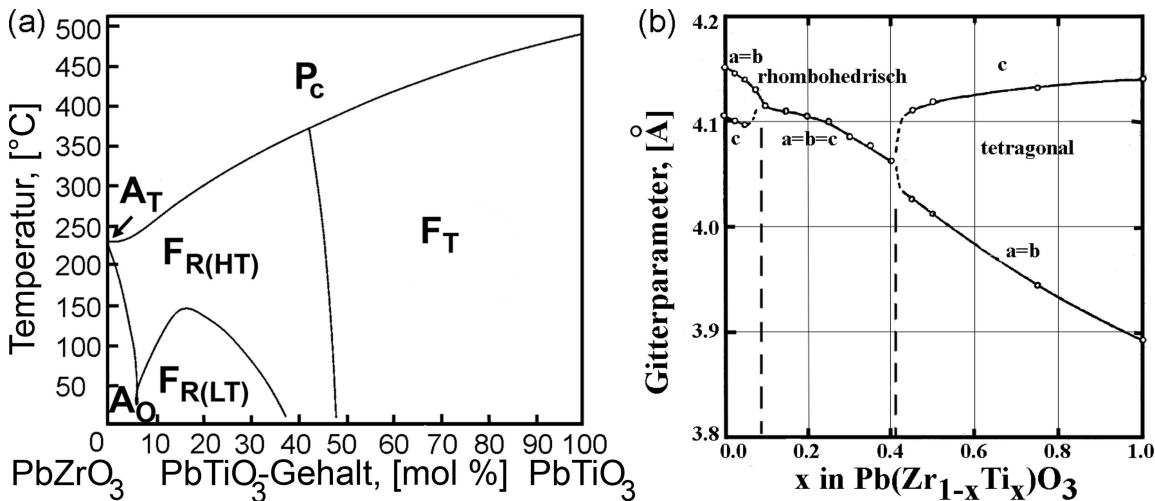


Abbildung 2.6: (a) Phasendiagramm der PbZrO_3 - PbTiO_3 -Mischkristallreihe [20]. F_T und F_R sind ferroelektrische tetragonale bzw. rhomboedrische Phasen. P_C bezeichnet die paraelektrische, kubische Phase. A_O und A_T stehen für antiferroelektrische orthorhombische bzw. tetragonale Phasen. HT - Hochtemperaturphase, LT - Tieftemperaturphase. (b) Die Gitterkonstanten des PZT-Systems in Abhängigkeit vom Zr/Ti-Verhältnis [21].

Ausgehend von PTO wird der Curie-Punkt bei einer Substitution von Titanionen durch Zirkoniumionen von 490 °C ($T_c^{(PTO)}$) auf 230 °C ($T_c^{(PZO)}$) abgesenkt; dabei ändert sich die Symmetrie von F_T über F_R bis zu A_O (bei Zimmertemperatur). Oberhalb von T_c ist PZT paraelektrisch. Bei Unterschreitung der Curie-Temperatur findet quasi eine Verzerrung der kubischen Struktur statt, und zwar abhängig vom Zr/Ti-Verhältniss (Abbildung 2.7). D.h. die Ti-reichen PZT-Mischkristalle sind bei Raumtemperatur ferroelektrisch und tetragonal, im Gegensatz zu den Zr-reichen, die antiferroelektrisch-orthorhombisch oder ferroelektrisch-rhomboedrisch sind. Die Abbildung 2.6.b zeigt, wie sich die Gitterkonstanten der verschiedenen PZT-Phasen mit der Zusammensetzung ändern. Für tetragonales $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ bzw. rhomboedrisches $\text{PbZr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$ sind die Gitterkonstanten z.B. $a_t = 3,952\text{ Å}$ und $c_t = 4,148\text{ Å}$ bzw. $a_{rh} = 4,14\text{ Å}$. Die Indizes "t" und "rh" stehen für tetragonal bzw. rhomboedrisch. Dielektrische, kalorimetrische und strukturelle Untersuchungen und Messungen an PZT-System wurden von Sawaguchi durchgeführt [22].

¹Bei Zimmertemperatur ist PTO ferroelektrisch und tetragonal mit den Gitterparametern: $a_t = 4,141\text{ Å}$, $c_t = 3,891\text{ Å}$ [19].

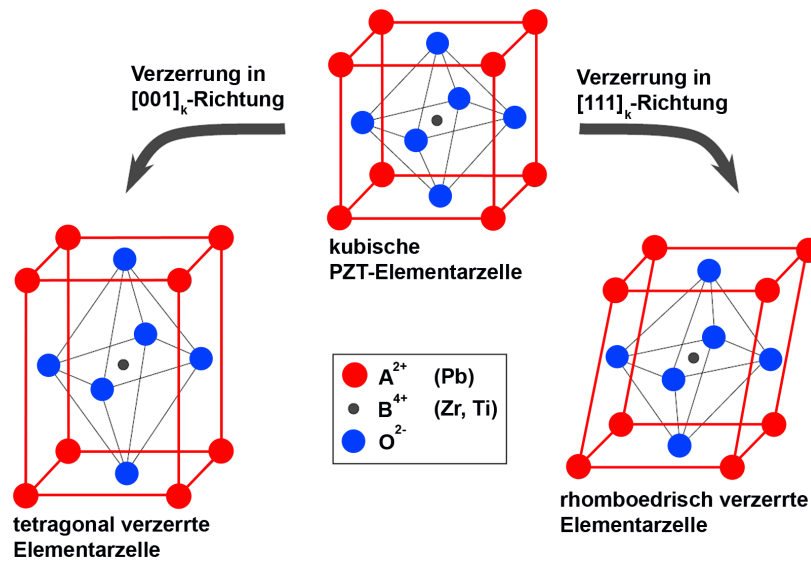


Abbildung 2.7: Abhängig von der Zusammensetzung des PZT-Kristalls ändert sich die Symmetrie beim Phasenübergang von der PE-Phase in die FE-Phasen (F_T und F_R gemäss Abbildung 2.6.a) [23]. In der tetragonalen Phase liegt die FE-Achse parallel zur $[001]_k$ -Richtung und in der rhomboedrischen Phase parallel zur $[111]_k$ -Richtung.

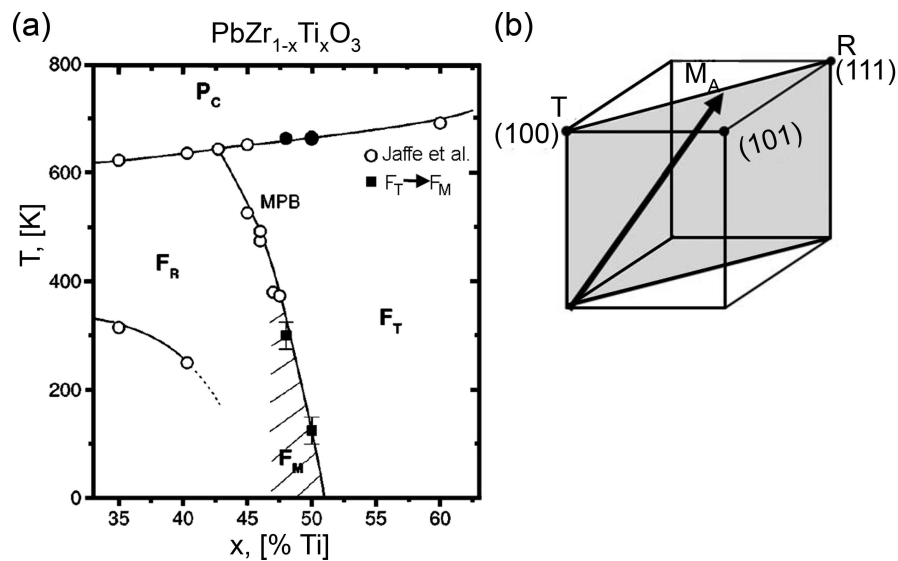


Abbildung 2.8: (a) Modifiziertes Phasendiagramm nach Noheda *et al.* [24]: PZT in der Nähe der morphotropen Phasengrenze. Die offenen Symbole zeigen die Daten nach Jaffe *et al.* [25], die anderen Symbole die F_T - F_M - und P_C - F_T -Phasenübergänge für $x=0.48$ und $x=0.50$ nach Noheda *et al.* [24]. Der Index "M" steht für monoklin; (b) schematische Darstellung der Einheitszelle mit dem Polarisationsvektor (durchgezogene Linie) in der monoklinen Phase M_A , dessen Richtung zwischen denen der rhomboedrischen (R) und tetragonalen (T) Phasen liegt [26].

Die sogenannte morphotrope Phasengrenze (MPB) trennt die beiden FE Phasen (F_T und F_R , Abbildung 2.6.a); dabei bilden sich zwei unterschiedliche Kristallstrukturen nur nach geringfügiger Variation des Zr/Ti-Verhältnisses. Nach Shirane und Suzuki [21] liegt die MPB zwischen $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ und $\text{PbZr}_{0.55}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_3$. Verschiedene Untersuchungen an PZT in der Nähe der MPB wurden von unterschiedlichen Autoren durchgeführt [22, 27, 28]. Noheda *et al.* berichteten über eine monokline ferroelektrische Phase in PZT [29] in der Nähe der MPB und in $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ [24] und modifizierten daher das PZT-Phasendiagramm (Abbildung 2.8). Das Auftreten dieser monoklinen Phase ist in der Literatur jedoch umstritten.

Eine Theorie zur morphotropen Phasengrenze in oxidischen Perowskit-Ferroelektrika ist in einer Reihe von Arbeiten von Ishibashi *et al.* zu finden [30–33]. Eine Ginsburg-Landau-Devonshire-Theorie von PZT-Systemen in der Nähe der MPB wurde in [34] vorgestellt. Phänomenologische Beschreibungen von kristallographischen, dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften des PZT-Systems findet man in [35].

Bleizirkonat PbZrO_3

Bleizirkonat (PZO) ist antiferroelektrisch [36] und hat bei Zimmertemperatur orthorhombische Struktur [37, 38] mit folgenden Gitterparametern: $a_o = 5,88 \text{ \AA}$, $b_o = 11,787 \text{ \AA}$ und $c_o = 8,231 \text{ \AA}$. Oberhalb der Curie-Temperatur ($T_c = 230 \text{ °C}$) ist PZO paraelektrisch mit kubischer Symmetrie und mit dem Gitterparameter $a_k = 4,137 \text{ \AA}$. Der Grund für die Symmetrieänderung ist folgender: Die Blei-Ionen verschieben sich beim Phasenübergang paarweise antiparallel entlang der $[110]_k$ - und $[\bar{1}\bar{1}0]_{pk}$ -Richtungen (s. Abbildung 2.9). Die Verschiebung beträgt ca. $0,26 \text{ \AA}$ [39, 40]. Dabei findet ein Symmetriebruch statt, was zur Bildung einer neuen Elementarzelle führt, die sich aus acht ursprünglichen Elementarzellen der kubischen Phase zusammensetzt. Die Sicht auf die PZO-Struktur entlang der $[001]_o$ -, $[100]_o$ - und $[010]_o$ -Richtungen ist in [39] gegeben. Dabei ist zu bemerken, dass die Zirkonionen und die Sauerstoffionen sich auch antiparallel in der $(001)_o$ -Ebene verschieben und dass es eine parallele Komponente der Verschiebungen der Sauerstoffionen entlang der c -Achse gibt. Somit besitzt PZO eine kompensierte antiparallele Verschiebung der Ionen in der $(001)_o$ -Ebene, ist aber kein kompensiertes Ferroelektrikum in $[001]_o$ -Richtung [2], sondern ein polarer Kristall entlang der c -Achse [39] (siehe auch Abschnitt 4.2.6, Seite 63). Temperaturabhängige Messungen der Dielektrizitätskonstante [36, 38] zeigten nur einen Phasenübergang während der Aufheizung bei ca. 224 °C und zwei Phasenübergänge (bei ca. 223 °C und 203 °C) während der Abkühlung. Die Autoren vermuteten, dass während der Abkühlung noch eine weitere Phase entsteht, und zwar eine ferroelektrische Phase, die sich zwischen der paraelektrischen und der antiferroelektrischen Phase befindet.

Da die Pb-Ionen-Verschiebung längst der $[100]_o$ -Richtung verläuft (im kubischen: entlang der $[110]_k$ -Richtung), ist die antiferroelektrische Achse längs der a -Achse aus-

gerichtet (senkrecht zu den b - und c -Achsen). Beim Anlegen des elektrischen Feldes findet ein erzwungener struktureller Phasenübergang statt: PZO transformiert sich in ein rhomboedrisches Ferroelektrikum mit der ferroelektrischen Achse parallel zu $[111]_{rh}$ (Abbildung 2.10). Dabei entsteht die Doppelhystereseschleife (s. auch Abbildung 2.4).

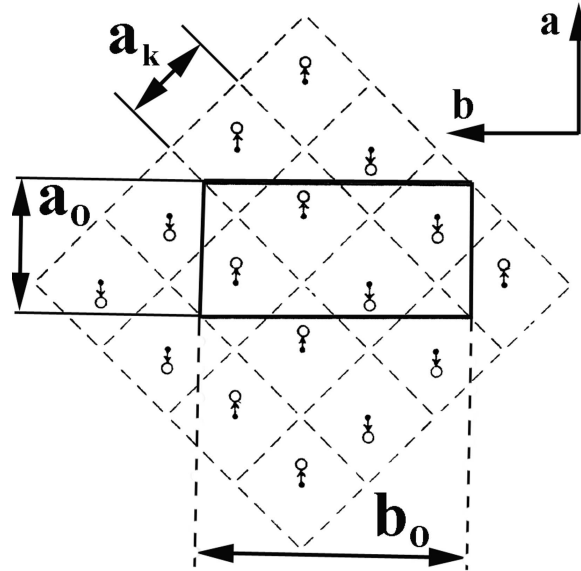


Abbildung 2.9: Die antiferroelektrische Struktur von PZO nach Sawaguchi *et al.* [40], gesehen entlang der $[001]_o$ Richtung. Die gestrichelten Linien zeigen die kubische Struktur in der paraelektrischen Phase mit dem Gitterparameter a_k ; die durchgezogenen Linien zeigen die orthorhombische Einheitszelle mit a_o und b_o (c_o ist senkrecht zur Papierebene). Die kleinen Pfeile deuten die Verschiebung der Pb-Ionen an.

Durch kleine Dotierungen, z.B. von Titan und Germanium [41], oder durch andere Defekte [42] kann man ferroelektrische Eigenschaften in antiferroelektrischen PZO-Kristallen hervorrufen.

Bariumzirkonat BaZrO_3

Bariumzirkonat (BZO) ist ein Paraelektrikum mit kubischer Symmetrie und dem Gitterparameter $a_k = 4,191 \text{ \AA}$. Es wird mitunter als Puffer-Schicht auf MgO-Substraten eingesetzt [44, 45].

Bariummetaplumbat BaPbO_3

Bariummetaplumbat (BPO) ist ein kubischer, leitfähiger Perowskit mit dem Gitterparameter $a_k = 4,261 \text{ \AA}$. Es wird mitunter als Elektrode benutzt [46, 47].

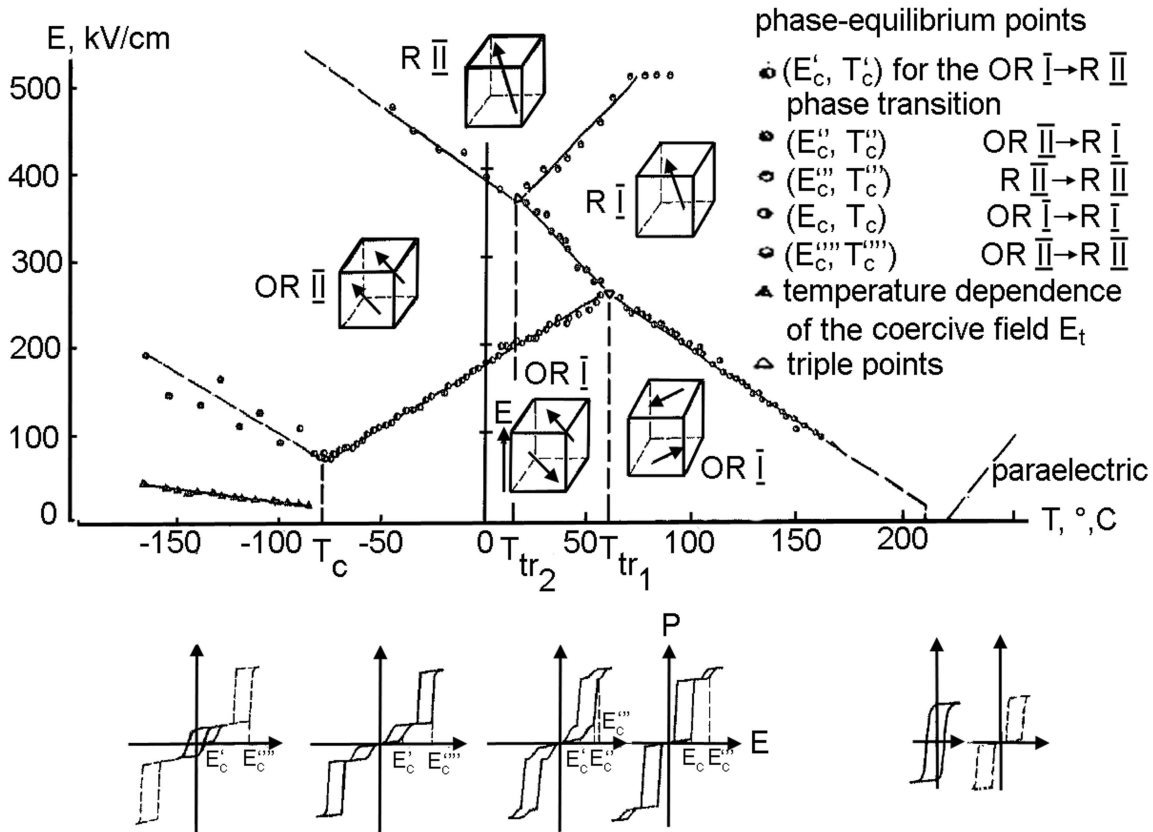


Abbildung 2.10: Feld-Temperatur-Phasendiagramm von PZO (oben) und isothermische Abhängigkeiten der Polarisierung von dem elektrischen Feld (unten) [43]. Die in der Arbeit [43] beobachteten $P(E)$ -Isothermen sind mit durchgezogenen Linien dargestellt, die vermuteten Isothermen mit gestrichelten Linien.

2.2 Dünne Schichten und deren Eigenschaften

Ferroelektrische Materialien bieten eine sehr große Auswahl an Eigenschaften, die in Mikro- und Nanosystemtechnologien für Detektoren, Sensoren, Mikroaktuatoren, elektrooptische Bauelemente und Kondensatoren benutzt werden können [48–52]. Für diese Anwendungen benötigt man dünne Schichten. Andererseits bieten Antiferroelektrika neue Anwendungsmöglichkeiten als Energiespeicher [53, 54]. Außerdem wurde kürzlich ein elektrokalorischer Effekt in antiferroelektrischem $PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O_3$ von Mischenko *et al.* beobachtet [55]. Nach Berlincourt [56] existieren zwei Arten von Doppelhystereseschleifen: "squared" (quadratische) und "slanted" (geneigte) Schleifen. Aber für die Anwendung von AFE in Energiespeichern sind Materialien mit quadratischen Doppelhystereseschleifen erforderlich [57]. Für solche Anwendungen sind dünne epitaktische Schichten von Vorteil.

Es gibt viele Methoden zur Herstellung dünner Schichten, darunter Sputtern [58], Metal-Organic Chemical Vapour Deposition (MOCVD) [59], gepulste Laser-Depositi-

on (PLD, s. auch Abschnitt 3.1, Seite 22) [60], Sol-Gel-Abscheidung, Metal-Organic Decomposition (MOD) und Molecular Beam Epitaxy (MBE) [59].

2.2.1 Bildung und Wachstum dünner Schichten

Die Bildung dünner Schichten auf einem Substrat geschieht über Keimbildung und -wachstum [61]. Aus Atomen und Molekülen entstehen zunächst Keime, die zu Clustern heranwachsen können, welche ihrerseits zu einer geschlossenen Schicht zusammenwachsen. Schematisch ist dieser Vorgang in der Abbildung 2.11 dargestellt. Die Atome aus der Gasphase adsorbieren auf dem Substrat. Mit dem von der Substrat-Temperatur abhängigen Diffusionskoeffizienten diffundieren sie auf dem Substrat. Sie können entweder verdampfen oder kleinere Cluster formen, die wiederum größere Cluster bilden können. An solche Cluster können sich andere Atome lagern. Nur die Cluster ab einer bestimmten Größe, der kritischen Größe, sind stabil [61].

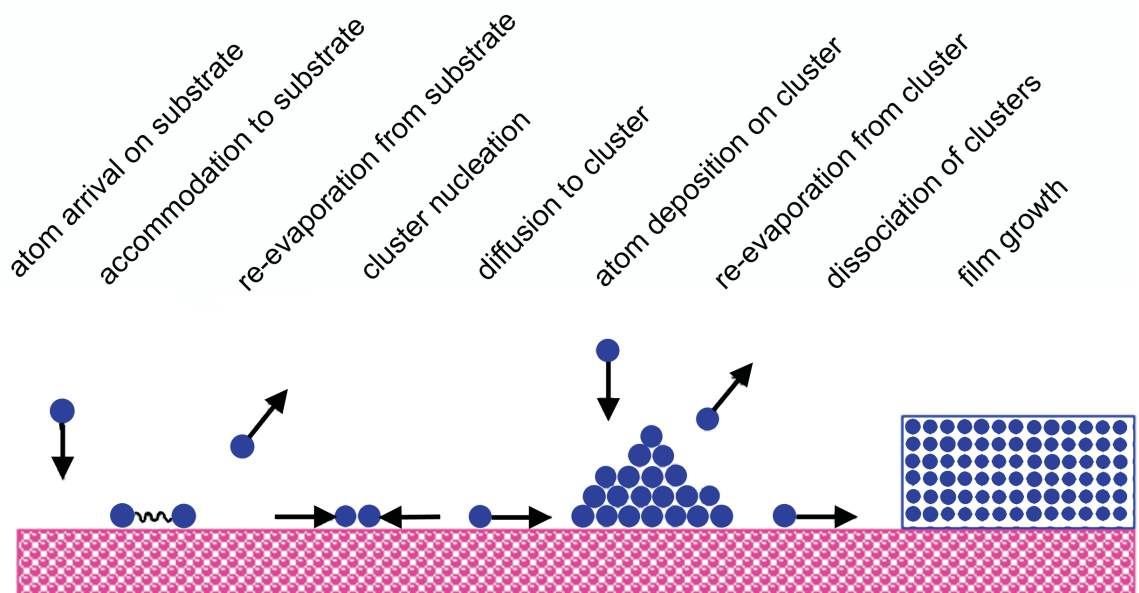


Abbildung 2.11: Prozesse der Keimbildung und des Wachstums einer Schicht [62].

Optimale Bindungskräfte liegen nun an den Oberflächenstufen, Kanten und Knickstellen (Kinks) eines Substrats vor [63]. Die Atome können auf der Oberfläche solange diffundieren, bis sie eine Kante oder Stufe erreichen. Da die Oberflächen unterschiedlich orientierter Substrate anders aussehen (s. Abbildung 2.12), kann dieser Prozess bei gleichen Abscheidungsparametern unterschiedlich verlaufen. Exakt niedrig indizierte Oberflächen, wie z.B. (100), bezeichnet man als singuläre Oberflächen. Solche, die nur um kleine Winkel α davon abweichen, nennt man vizinale Oberflächen. Wenn z.B. die (110) Fläche eine Zick-Zack-Morphologie aufweist, besitzen die darauf wachsende Schichten eine große Rauigkeit. Daher ist die Morphologie eines Substrates

wichtig für das epitaktische Wachstum einer Schicht.

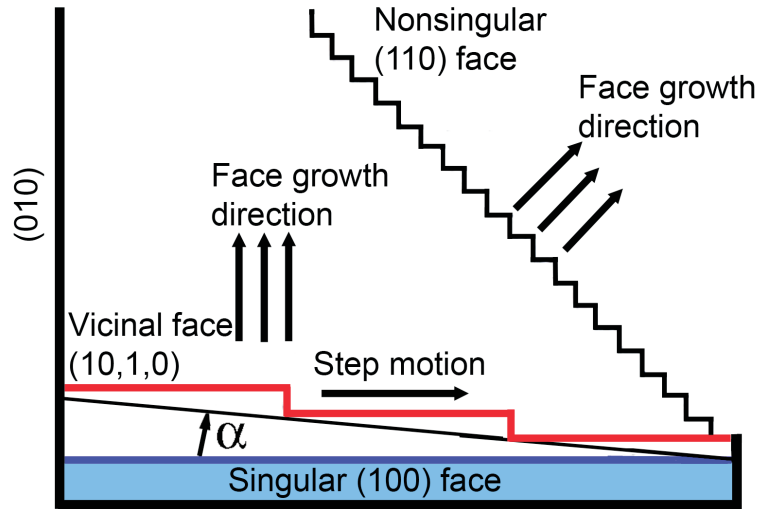


Abbildung 2.12: Querschnitts-Ansicht von Oberflächen eines kubischen Kristalls mit verschiedenen Orientierungen [63]. Singuläre und vizinale Oberflächen sind in blau bzw. rot dargestellt. Mit steigendem α -Winkel verkleinert sich die Breite der Terrassen (rote Linien).

2.2.2 Das epitaktische Wachstum

Epitaxie ist als orientiertes Wachstum eines kristallinen Materials auf einem Einkristall zu verstehen [64]. Die epitaktische Orientierung bezieht sich auf Millersche Indizes für einander parallele kristallographische Ebenen und Richtungen und wird vor allem durch die Gitterparameter des Substrats und der Schicht bestimmt. Dabei ist die epitaktische Orientierung auch durch ein Minimum der freien Energie definiert. Die Gitterfehlpassung f (in %), auch Misfit genannt, wird entlang einer bestimmten Richtung in der Verwachsungsebene definiert:

$$f = 200 \cdot (d_1 - d_2)/(d_1 + d_2), \quad (2.4)$$

wobei d_1 und d_2 die Netzebenenabstände von Film ($d_1 = d_{Schicht}(h_1k_1l_1)$) bzw. Substrat ($d_2 = d_{Substrat}(h_2k_2l_2)$) sind. Häufig findet man auch folgende Definition:

$$f' = (d_1 - d_2)/d_2. \quad (2.5)$$

Die Gleichungen 2.4 und 2.5 gelten nur dann, wenn d_1 und d_2 nicht allzu verschieden voneinander sind. Wenn dies nicht der Fall ist, muss man ganzzahlige Vielfache der d -Werte vergleichen, so dass sich ergibt:

$$f = 2 \cdot (m \cdot d_1 - n \cdot d_2)/(m \cdot d_1 + n \cdot d_2) \quad (2.6)$$

bzw.

$$f' = 2 \cdot (m \cdot d_1 - n \cdot d_2) / n \cdot d_2. \quad (2.7)$$

Man unterscheidet zwischen *Homoepitaxie* (Film und Substrat bestehen aus demselben Material) und *Heteroepitaxie* (Film und Substrat bestehen aus unterschiedlichen Materialien). Für die Epitaxie ist es i.a. günstig, wenn (i) der Misfit nicht mehr als 15 % beträgt und (ii) beide Materialien chemische Bindungen von gleicher Natur besitzen. Durch die Gitterfehlpassung entsteht eine epitaktische Spannung, die durch die Bildung von Misfit-Versetzungen während des Wachstums der Schicht abgebaut werden kann. Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, versetzungsfreie Schichten herzustellen. Dafür müssen die Schichten genügend dünn sein. Unterhalb einer kritischen Dicke h_c ist die Schicht so verzerrt, dass sie pseudomorph auf dem Substrat wächst. Es gilt [65–67]:

$$h_c = \frac{l(h_c)}{f(1 + \nu)}, \quad (2.8)$$

wobei: h_c - die kritische Dicke, f - Misfit, ν - Poisson-Koeffizient und

$$l(h) = \frac{|\vec{b}|}{8\pi \cos(\lambda)} \cdot (1 - \nu \cdot \cos^2(\beta)) \cdot \ln \left(\frac{\alpha h}{|\vec{b}|} \right). \quad (2.9)$$

Die dabei verwendeten Größen sind: $|\vec{b}|$ - der Betrag des Burgers-Vektors der Misfit-Versetzungen, β - der Winkel zwischen Versetzungslinie und dem Burgers-Vektor, λ - der Winkel zwischen dem Burgers-Vektor und der Grenzflächenebene, α - ein Parameter zur Beschreibung der Versetzungsenergie (s. Abbildung 2.13).

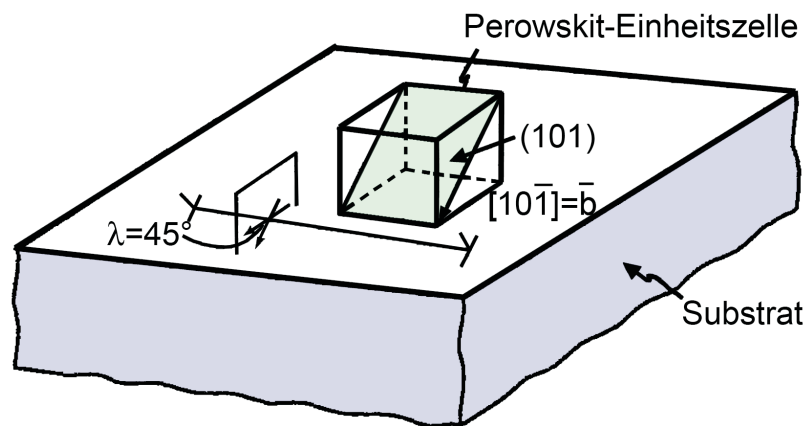


Abbildung 2.13: Zur Erklärung der kritischen Dicke h_c für das versetzungsfreie Wachstum [67].

Es existieren vier Moden des epitaktischen Wachstums [63] (s. Abbildung 2.14):

- "layer-by-layer growth" (nach Frank und van der Merwe), hauptsächlich für sehr kleinen Misfit;
- "step-flow growth", ebenso bei kleinem Misfit;
- "layer-then-island growth" (nach Stranski und Krastanov) bei mäßig großem Misfit;
- "island growth" (nach Volmer und Weber) für großen Misfit.

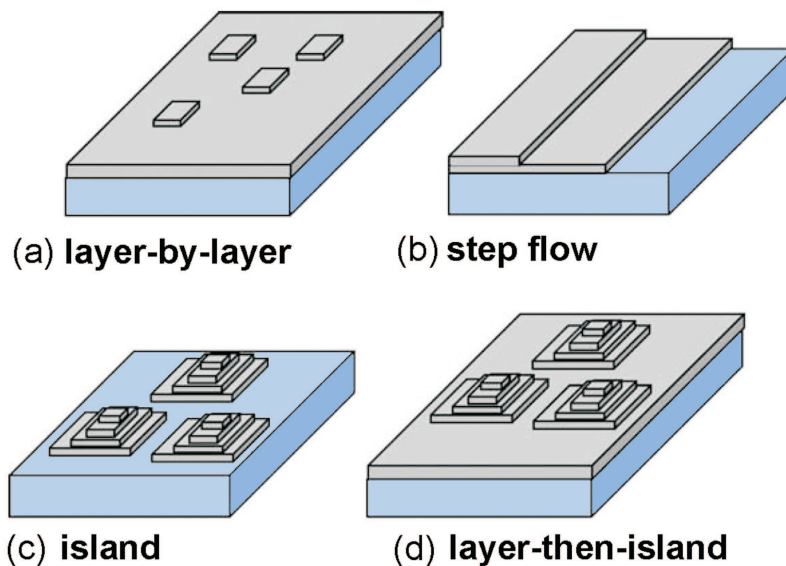


Abbildung 2.14: Die vier epitaktische Wachstumsmoden: (a) Layer-by-layer-Wachstum, (b) Step-flow-Wachstum, (c) Island-Wachstum und (d) Layer-then-island-Wachstum [68].

Nach der klassischen Theorie des Schichtenwachstums auf einem Substrat hängt die Wahl der Wachstumsmode von der Oberflächen- und Grenzflächen-Energie des Substrats und der Schicht ab [69]. Dies ist auch von der Substrat-Temperatur und der Abscheidungsgeschwindigkeit abhängig. Bei den meisten Methoden zur Herstellung dünner Schichten ist die Abscheidungsgeschwindigkeit niedrig genug, um optimale Wachstumsbedingungen zu ermöglichen. Der Einfluss von Oberflächendefekten und eines Sauerstoffmangels auf das Wachstum oxidischer Schichten ist noch Gegenstand von Untersuchungen. Zusammenfassend können die folgenden Einflussgrößen auf die Schichtwachstumsmethode angegeben werden (nach Markov und Stoyanov [70]):

- Wenn die Bindungen der Schicht zum Substrat schwächer sind als die Bindungen innerhalb der Schicht, wird das Insel-Wachstum bevorzugt;
- Wenn die Substrat-Temperatur relativ hoch ist, wird das Insel-Wachstum bevorzugt, auch wenn sich auf der Oberfläche bereits eine Monoschicht gebildet

hat. Es gilt die Faustregel: Je höher die Substrat-Temperatur, desto höher sind die Inseln;

- Bei höheren Abscheidungsgeschwindigkeiten wird das Layer-by-layer-Wachstum bevorzugt;
- Je größer der Misfit, desto wahrscheinlicher ist das Insel-Wachstum;
- Die kristallographische Orientierung des Substrats beeinflusst das Wachstum: Je dichter gepackt die Substrat-Oberfläche, desto mehr wird das Layer-by-layer-Wachstum bevorzugt.

Die Nachfrage nach Dünnschichten mit sehr guter Qualität (d.h. mit niedriger Dichte von Misfit-Versetzungen und Defekten) ist sehr gross. Dadurch wächst die Anzahl der untersuchten Schichten, die auf sehr gut angepassten Substraten produziert werden.

Ein grundsätzlicher Unterschied zwischen einer Schicht auf einem Substrat und einem Einkristall ist, dass die Schicht auf dem Substrat verspannt sein kann. Dies kann dazu führen, dass die Schicht sich in ferroelastische Domänen teilt. Im Falle ferroelektrischer Schichten gibt es zwei Gründe, warum dies geschieht, nämlich die Minimierung der elastischen Spannung in der Schicht and die Minimierung des elektrischen Depolarisationsfeldes. Der erste Effekt führt zur Entstehung von ferroelastischen Domänen, und der zweite Effekt führt zur Bildung von nicht ferroelastischen 180° -Domänen. Das Problem der Domänenbildung aufgrund von elastischen Effekten wurde von Roitburd [71] quantitativ und mathematisch beschrieben. Aber diese Theorie gilt nicht für sehr dünne Schichten (wenn der Domänenabstand W größer als die Schichtdicke h ist) und in der Nähe der Phasenübergangstemperatur.

Die sorgfältige Kontrolle der Herstellung von epitaktischen Heterostrukturen mit sehr guten strukturellen Eigenschaften kann zu Schichten mit besonderen und neuen physikalischen Eigenschaften führen, wie z.B.:

- Epitaktische dünne Schichten (mit Dicken unter den kritischen Werten), die auf gitterangepassten Substraten hergestellt werden, wachsen kohärent verspannt, was sich in den Eigenschaften widerspiegeln kann. Als Beispiel kann man dünne verspannte SrTiO_3 - und BaTiO_3 -Schichten nennen, deren Curie-Temperatur sich um hunderte Kelvin verschiebt, selbst wenn der Misfit zum Substrat nur 1 % beträgt [72, 73];
- Kombiniert man solche dünnen Schichten mit anderen Ferroelektrika oder Antiferroelektrika, Ferromagnetika, Supraleiter *etc.* zu künstlichen Multilagenn, können ganz neuartige Eigenschaften in solchen Systemen auftreten [74].

2.2.3 Eigenschaften

Erörtern wir einige Eigenschaften dünner Schichten von PZT und PZO.

Tetragonales PZT

$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ ist die am meisten untersuchte Zusammensetzung des PZT, da es eine recht große remanente Polarisation zeigt. Die Hystereseschleife von dünnen Schichten aus PZT(20/80) ist der von tetragonalen PZT-Keramiken sehr ähnlich: Sie hat quadratische Form und kleinere Koerzitivfelder [75].

Seitdem die Domänenstruktur bei $(001)_t$ -orientierten ferroelektrischen Dünnschichten [76] beobachtet wurde, sind $(001)_t$ -orientierte tetragonale PZT(20/80)-Schichten (d.h. mit der c -Achse senkrecht zur Substratoberfläche) von großem Interesse. Dünne PZT(20/80)-Schichten besitzen 90° -Domänen, die in der TEM-Querschnitts-Aufnahme von Abbildung 2.15.a mit weißen Pfeilen gezeigt sind. Solche Domänen sind auch mit der Piezoresponse-Rasterkraftmikroskopie (PFM) abbildbar, wie Abbildung 2.15.b zeigt.

Mit der PLD-Methode kann man PZT-Schichten herstellen, die Defekte wie 90° -Domänen und durchstoßende Versetzungen (TDs) enthalten [77, 78], aber auch solche, die frei von diesen Defekten sind [79]. Inzwischen wurde gezeigt, dass durch solche Defekte die Eigenschaften, wie z.B. die Sättigungspolarisation P_s , beeinflusst werden können [79]: Defektfreie PZT(20/80)-Schichten haben deutlich größere P_s -Werte, als Schichten mit Defekten ($110 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ bzw. $70 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). Der Wert der Sättigungspolarisation in Höhe von $110 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ist z.Z. der größte Wert, der bisher gemessen wurde.

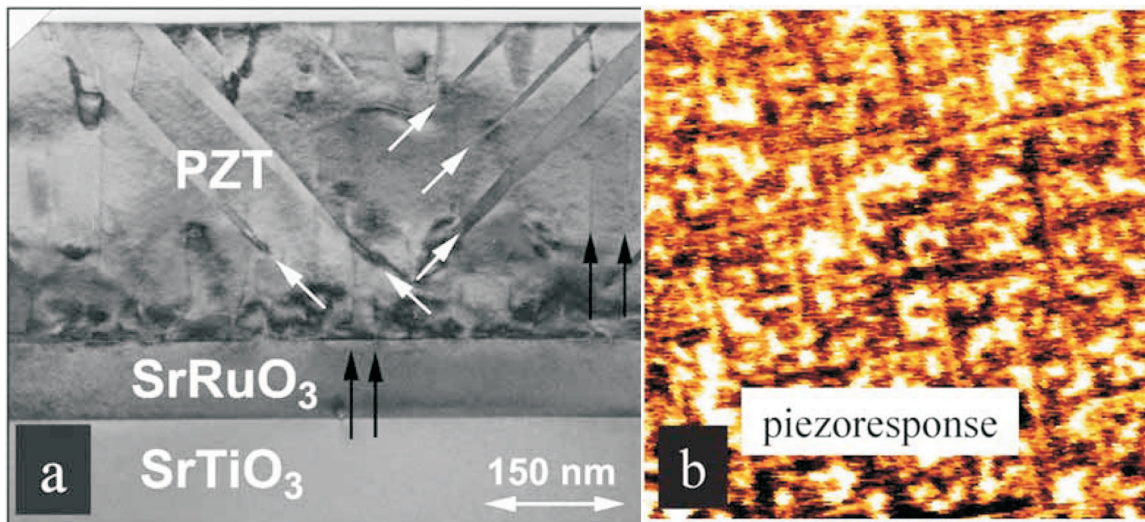


Abbildung 2.15: PZT(20/80): (a) TEM-Aufnahme einer dünnen Schicht auf dem mit SrRuO_3 überzogenen SrTiO_3 -Einkristall [77]; (b) PFM-Aufnahme einer PZT-Oberfläche; die senkrecht zueinander verlaufende Linien sind 90° -Domänen [77].

Rhomboedrisches PZT

In rhomboedrischen dünnen PZT-Schichten ist die spontane Polarisation entlang einer der $\langle 111 \rangle_{rh}$ -Richtungen ausgerichtet (in der pseudokubischen Symmetrie entspricht dies $\langle 111 \rangle_{pk}$). D.h. den maximalen Wert der Polarisation erwartet man bei $(111)_{rh}$ -orientierten PZT-Schichten. Dafür aber würde man sehr hohe elektrische Felder brauchen, um die Polarisation umzuschalten. Die Abbildung 2.16 zeigt vier mögliche $(111)_{rh}$ -Domänenvariationen in einem rhomboedrischen einkristallinen PZT-Film. Die anderen vier Domänen (gezeigt mit gestrichelten Linien) sind zu diesen äquivalent. Wenn man ein elektrisches Feld parallel zur $[001]_{rh}$ -Richtung anlegt, wirken sich die vier äquivalenten Polarisationsrichtungen ($[111]_{rh}$, $[\bar{1}\bar{1}1]_{rh}$, $[\bar{1}1\bar{1}]_{rh}$ und $[1\bar{1}\bar{1}]_{rh}$) so aus, als gäbe es nur eine Polarisationsrichtung parallel zur c -Achse. In diesem Fall würde man aber nicht so hohe elektrische Felder brauchen, wie für $(111)_{rh}$ -orientierte Filme [80, 81]. Zr-reiche rhomboedrische PZT-Filme zeigen eine geneigte Hystereseschleife [81]. Bei Wahl eines passenden Substrats kann man solche rhomboedrischen PZT-Filme herstellen, die vollkommen relaxiert sind [82].

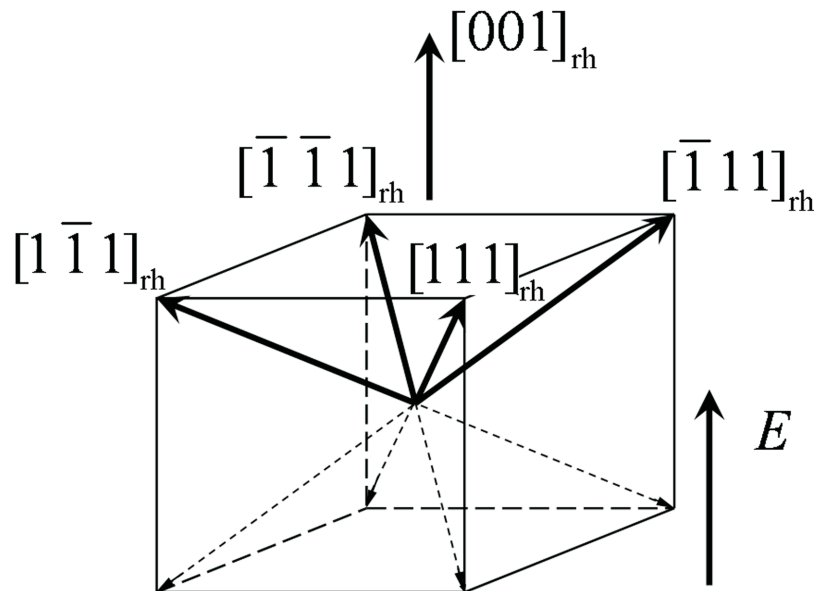


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung der Domänenkonfiguration eines $(001)_{rh}$ -orientierten PZT-Einkristalls [82].

PZO

Dünne PZO-Schichten wurden nicht so stark und häufig untersucht, wie tetragonale PZT-Schichten. Gleichwohl sind PZO-Schichten auf verschiedenen Substraten hergestellt und untersucht worden, darunter auf mit Pt überzogenem Si und auf Ti/SiO₂/Si-Substraten [83], auf MgO-Substraten [84] und auf SrTiO₃-Substraten [85, 86]. Dadurch werden unterschiedliche Orientierungen erzielt: von $(110)_k$ [83] bis $(120)_o$ [86].

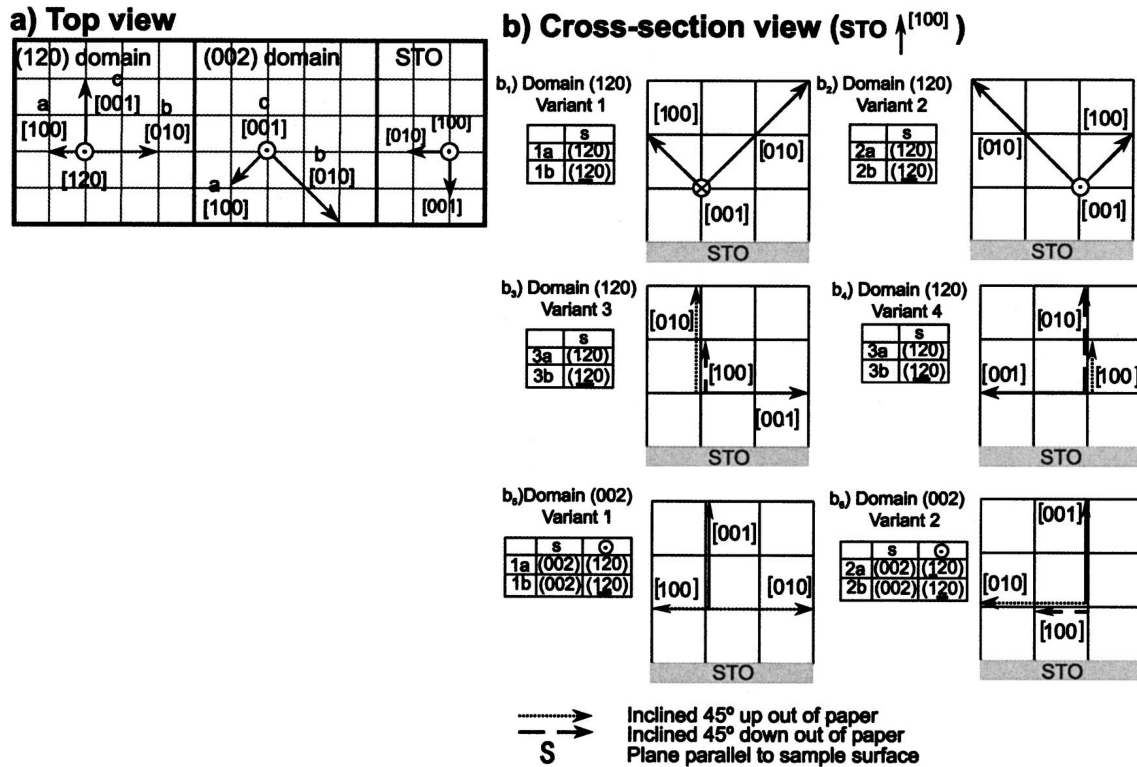


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung der sechs Arten von Domänen in $(120)_o$ -orientierten PZO-Schichten auf STO-Substraten [86]: (a) Ansicht von oben; (b) Querschnittsansicht. Die zwei Arten von $(002)_o$ -Domänen entstehen nur, wenn der Film genügend dick ist (ab ca. 260 nm).

Die genauen Untersuchungen der Morphologie und Struktur von PZO-Schichten, die auf STO-Substraten mit MOCVD hergestellt wurden [86], zeigten, dass es sechs Arten von Domänen (vier $(120)_o$ - und zwei $(002)_o$ -Domänen) gibt (Abbildung 2.17). $(120)_o$ -Domänen existieren in jeder Schicht, aber zusätzliche $(002)_o$ -Domänen entstehen nur dann, wenn die Schichtdicke größer ist, als eine Grenzdicke d_{gr} von ca. 260 nm. Dadurch ändert sich die Morphologie der oberflächennahen Schichtbereiche so, dass pyramidenförmige $(002)_o$ -orientierte Bereiche in die $(120)_o$ -Matrix eingelagert sind. Elektronenfeinbereichsbeugung (SAED) offenbarte die $(001)_o$ -Orientierung der Pyramiden [86]. Die elektrischen Eigenschaften der PZO-Dünnschichten sind bis auf einige Arbeiten [83, 84, 87–89] nicht sehr häufig untersucht worden, geschweige denn die lokalen Eigenschaften. Die Werte der Sättigungspolarisation schwanken zwischen 35 und 40 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Bittner *et al.* [90] untersuchten den Einfluss von Sauerstoffleerstellen auf die Eigenschaften nach der Neutronbestrahlung. Sie beobachteten eine Aufweitung der Doppelhystereseschleifen nach der Bestrahlung von Proben, doch die Hysteresekurven blieben antiferroelektrisch. Zhai und Chen [91] untersuchten die Temperaturabhängigkeit des AFE-FE-Schaltens unter angelegtem elektrischen Feld für PZO-Schichten mit ver-

schiedenen Dicken. Folgende Tendenzen wurden gefunden: Das kritische Feld für den AFE-FE Phasenübergang E_k^{AFE-FE} fällt (i) mit steigender Temperatur und (ii) mit wachsender Schichtdicke.

2.2.4 Miniaturisierung und Größeneffekt

Die ständige Miniaturisierung von elektronischen Bauteilen und Strukturen stellt neue Anforderungen an die Eigenschaften von funktionalen Strukturen. Die Herstellung neuer Systeme (dünne Schichten, Supergitter, Multilagen *etc.*) sollte mit größter Präzision durchgeführt werden, damit z.B. durch epitaktisches Wachstum und gut definierte, scharfe Grenzflächen in Multilagen eine Erhöhung oder andere Modifizierung der Eigenschaften erfolgt.

Eine der Fragen, die in der Ferroelektrizität noch nicht vollständig geklärt wurde, ist das Verhalten und die Eigenschaften von Ferroelektrika, wenn deren Größe stark abnimmt. Mit der abnehmenden Größe wächst der Einfluss von Oberflächen- und Grenzflächeneffekten auf die Eigenschaften von dünnen Schichten. So kann sich die Curie-Temperatur entweder erhöhen oder absenken. Im allgemeinen sinkt die Curie-Temperatur aber mit abnehmenden Abmessungen des Ferroelektrikums. Wenn ein ferroelektrischer Kondensator auf die Größe unter $1 \mu\text{m}^2$ reduziert wird, beobachtet man folgendes [92, 93]:

- Die Umschaltgeschwindigkeit der Polarisation ist von der Größe abhängig;
- Es tritt eine Frequenzabhängigkeit des Koerzitivfeldes auf;
- Dabei entstehen Fragen, wie z.B.: Bei welcher kleinsten Dicke zeigt eine ferroelektrische Schicht noch eine stabile Polarisation?
- Wie klein darf ein Ferroelektrikum in allen drei Richtungen werden, damit es noch ferroelektrisches Verhalten zeigen kann?

Nach Alexe *et al.* [94] existieren noch weitere Effekte, z.B. ein Einfluss der Grenzfläche zwischen Ferroelektrikum und Elektrode, ein Imprint-Effekt *etc.*

3 Experiment und Untersuchungsmethoden

3.1 Gepulste Laser-Deposition

Die im vorigen Kapitel kurz erwähnte Depositionsmethode PLD gehört zu den Methoden der physikalischen Abscheidung aus der Dampfphase (PVD). Die PLD wurde in den 80-er Jahren des 20. Jahrhunderts entwickelt. Seit der Entdeckung der supraleitenden Oxide [95], die eine von der Perowskit-Struktur abgeleitete Struktur besitzen, entwickelte sich die PLD-Methode sehr rasch. Dieser Erfolg förderte die Herstellung auch ferroelektrischer dünner Filme mit dieser Methode. Die PLD-Methode hat viele Vorteile gegenüber den anderen Herstellungsmethoden ferroelektrischer Schichten. Vor allem kann man epitaktische Filme bei relativ niedrigen Substrat-Temperaturen und mit relativ hohen Abscheideraten herstellen. Dabei müssen nur wenige Parameter optimiert werden.

Singh und Narayan [96] untersuchten den Prozess der Wechselwirkung des Laserstrahls mit dem Target (Abbildung 3.1). Sie entwickelten auch ein theoretisches Modell zur Beschreibung dieses Prozesses, der dabei in drei Phasen abläuft:

- Wechselwirkung des Laserstrahls mit dem Target;
- Plasmabildung, Erwärmung und dreidimensionale isothermische Ausdehnung des Plasmas;
- Adiabatische Ausdehnung des Plasmas und nachfolgende Schichtabscheidung.

Die zwei ersten Phasen laufen innerhalb des Zeitintervalls des Laserpulses (im Nano-Sekundenbereich) ab, die dritte Phase nach dem Beenden des Laserpulses. Die Verdampfung des Targets ist von thermischer Natur, während die Plasmabildung unter dem Einfluss des Laserstrahls erfolgt. Die Menge des verdampften Materials in dem Plasma hängt von der Puls-Energiedichte ab, und die Temperatur des Plasmas ist von der Energiedichte, der Frequenz der Pulse, der Pulsdauer und den optischen und thermischen Eigenschaften des Materials abhängig. Das Plasma breitet sich senkrecht zur Targetoberfläche aus und transportiert das Material des Targets. Die Hauptvorteile der PLD-Methode sind: (1) stöchiometrische Übertragung des Target-Materials auf das Substrat, (2) mögliche Abscheidung unter hohen Drücken, was die Verdampfung

von flüchtigen Elementen (wie z.B. Pb, Li und K) verhindert, (3) Abscheidung bei höheren Substrat-Temperaturen und (4) hohe Abscheideraten. Die PLD kann für verschiedene mehrkomponentige Oxide, wie Ferroelektrika, Supraleiter, elektro-optische und optische Materialien, verwendet werden [69, 97, 98]. Inzwischen sind über 128 verschiedene Materialien für die Herstellung dünner Schichten mittels PLD benutzt worden [99]. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Schicht (Nanometer pro Puls) hängt von solchen Parameter ab, wie: (i) dem Substrat-zu-Target-Abstand, (ii) dem Hintergrund-Partialdruck (normalerweise in einer Sauerstoff- oder Argon-Atmosphäre), (iii) der Energiedichte des Lasers. Allgemein werden Excimer-Laser verwendet, die mit folgenden Gasen arbeiten: F_2 (mit entsprechender Wellenlänge des Lasers $\lambda = 157$ nm), ArF ($\lambda = 193$ nm), KrCl ($\lambda = 222$ nm), KrF ($\lambda = 248$ nm), XeCl ($\lambda = 308$ nm) und XeF ($\lambda = 351$ nm), oder Nd:YAG-Laser mit $\lambda = 355$ nm. Der Laser mit KrF-Gas hat sich inzwischen als häufigst eingesetzter durchgesetzt.

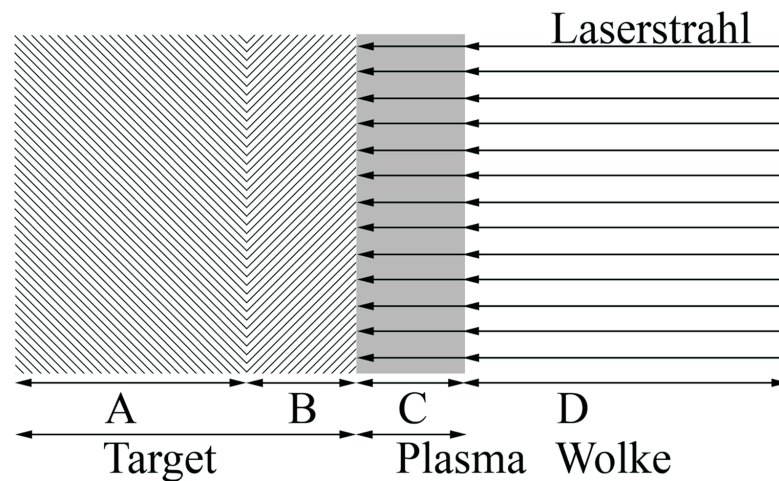


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Prozesses der Wechselwirkung des Laserstrahls mit dem Target. (A) ungeändertes Target, (B) verdampfende Oberfläche des Targets, (C) dichte Plasma-Wolke, (D) Laserstrahl [96].

Es gibt aber einige Nachteile der PLD-Methode: PLD ist nicht für die industrielle Produktion dünner Schichten geeignet; durch die nicht uniforme Dickenverteilung der Schichten sind größere Substrate ohne zusätzliche, aufwändige Maßnahmen nicht verwendbar (normalerweise werden 10×10 mm² Substrate verwendet); es werden makroskopische Teilchen (so genannte Droplets) mit dem Plasma auf das Substrat transportiert; es besteht die Gefahr, nichtstöchiometrische Schichten wachsen zu lassen, wenn das Target flüchtige Elemente enthält, wie Pb oder Bi [26, 68].

3.1.1 Aufbau des PLD-Systems

Die Abbildung 3.2 zeigt den schematischen Aufbau der Vakuum-Kammer der für diese Arbeit verwendeten PLD-Anlage, die auch noch aus dem KrF Excimer-Laser

($\lambda = 248 \text{ nm}$), einem Abschwächer und Blenden besteht. Der Laserstrahl wird mit Hilfe von optischen Linsen auf eines von vier Targets fokussiert, die sich in der Vakuum-Kammer befinden. Die Linsen- und Fenster-Materialien wurden so ausgewählt, dass der Laserstrahl minimal absorbiert wird. Die Substrate (SrTiO_3 und MgO) sind mit Hilfe von Leitsilberpaste (um besseren thermischen Kontakt zu ermöglichen) auf dem Edelstahl-Probenhalter befestigt, der dann anschließend in dem Substratheizer positioniert wird. Die maximal erreichbare Temperatur ist $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Kontrolle der Parameter Laser-Energiedichte, Wiederholfrequenz und Zahl der Pulse erfolgt über einen Computer. Die Wahl des Targets erfolgt manuell.

Der PLD-Prozess besteht aus drei Phasen [100]: (1) der auf das Target fokussierte Laserstrahl erzeugt eine Plasma-Wolke, die aus Atomen, Molekülen, Elektronen, Ionen *etc.* besteht; (2) die Plasma-Wolke wechselwirkt (chemisch und physikalisch) mit dem Laserstrahl und dem umgebenden Gas; (3) das aufgedampfte Material kondensiert auf dem aufgeheizten Substrat. Folgende Abscheideparameter sind regelbar, um die Qualität der dünnen Schichten zu verbessern: Laser-Energiedichte, Wiederholfrequenz, Struktur und Dichte des Targets, Hintergrund-Partialdruck und Substrattemperatur. Betrachten wir den Einfluss der Variation einiger Parameter auf das Wachstum und die Qualität der dünnen Schichten.

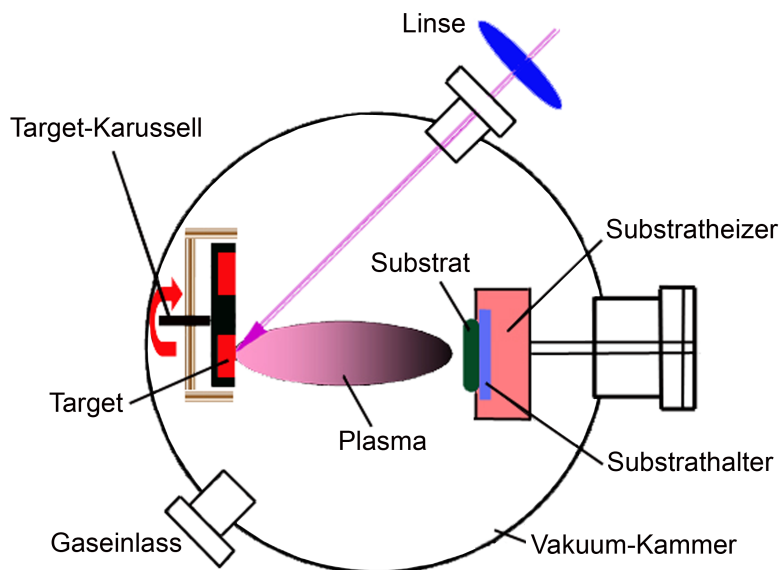


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Vakuum-Kammer der PLD-Anlage.

3.1.2 Parameter

Laser-Energiedichte und Wiederholfrequenz

Um die Abscheidung von einem Target zu ermöglichen, soll die Oberfläche des Targets auf solche Temperaturen mit dem Laserstrahl erhitzt werden, die die Verdampfungs-

temperatur überschreiten. Dazu sind Laserpulse mit höherer Laser-Energiedichte (hohe Laserenergie und kleinere Laserspotgröße auf dem Target) und mit kürzeren Pulsen nötig. Erhöht man die Laserenergie zu sehr, besteht die Gefahr der Bildung von Droplets, die dann das Wachstum guter Schichten benachteiligen, indem die Rauigkeit der Schicht-Oberfläche erhöht wird. Verkleinert man die Energie zu sehr, bildet sich kein Plasma, was wiederum zu keiner Abscheidung des Targetmaterials führt. Als Lösungen für das Dropletproblem wurden folgende Ideen vorgeschlagen: Nutzung von Geschwindigkeitsfiltern [101] oder von Lochmasken [102], "off-axis" Abscheidung [103]. Die Lochmaske filtert sehr effektiv die Droplets aus dem Plasma, kann aber das Plasma nachteilig beeinflussen. Eine andere interessante Methode, bestehend aus zwei Laserstrahlen, die auf zwei Targets fokussiert sind, welche sich senkrecht zueinander befinden, erzeugt ein Plasma fast ohne Droplets [104]. Die Erhöhung der Dichte des keramischen Targets verkleinert die Wahrscheinlichkeit der Dropletbildung. Eine gute Alternative zu polykristallinen Keramiktargets sind daher Targets aus Einkristallen [105].

Es ist Blank *et al.* [106, 107] gelungen, einen Layer-by-layer-Wachstumsmechanismus zu erreichen, indem das Interval zwischen den Pulsen erhöht wurde, damit die Struktur der Schicht sich zwischen zwei Pulsen reorganisieren oder relaxieren kann.

Hintergrund-Partialdruck

Die Einführung des Hintergrundgases erfüllt zwei Zwecke [68]. Erstens, das Wachstum einer oxidischen Schicht braucht ein Oxidationsmaterial (Sauerstoffgas), dessen Menge von der thermodynamischen Stabilität der gewünschten Oxidphase abhängig ist. Zweitens, das Hintergrundgas reduziert die kinetische Energie des abgeschiedenen Materials. Zeitaufgelöste Spektroskopie zeigte, dass die kinetische Energie der kondensierenden Spezies im Bereich von mehreren 100 eV liegt. Durch Einführen von Gas reduziert sich die Energie bis auf einige eV. Das Gas bremst auch die Ausbreitung des Laser-Plasmas. Die Energie- und Winkelverteilung des abgeschiedenen Materials im Plasma ist sehr von dem Druck des Hintergrundgases abhängig [108].

Für die Herstellung von oxidischen Schichten werden in der Regel Drücke im Bereich zwischen 0,1 und 0,2 mbar verwendet. Höhere Drücke (0,4-1,2 mbar) sind nutzbar bei Materialien mit flüchtigen Elementen, wie Pb oder Bi [98, 109–111]. Du *et al.* [112] beobachteten die Koexistenz der Pyrochlor- und Perowskitphasen in PZT-Schichten, hervorgerufen durch einen niedrigen Sauerstoffdruck mit der Folge eines Pb-Verlusts. Durch Erhöhen des Sauerstoffdrucks kann Blei besser am Substrat haften, ohne zu verdampfen. Im Falle von Bi-haltigen komplexen Oxidschichten soll die Abkühlung des Substrats nach dem Abscheidungsprozess in Sauerstoff erfolgen, um Verluste von Bi zu vermeiden [98, 113]. Eine andere Möglichkeit zur Vermeidung von Pb- oder Bi-Verlusten sind mit Pb oder Bi angereicherte Targets (mit ca. 10-15 % Überschuss), damit nach der Abscheidung der Schicht durch das Verdampfen von flüchtigen Ele-

menten die Stöchiometrie nicht beeinträchtigt wird.

Substrattemperatur

Bei der Herstellung von dünnen Schichten spielt die Substrattemperatur eine wichtige Rolle. Eine Änderung der Temperatur kann das Wachstum beeinflussen: die Schicht kann epitaktisch, kristallin, polykristallin oder gar amorph wachsen. Die Substrattemperatur muss so ausgewählt werden, dass kein erhebliches Verdampfen von flüchtigen Elementen stattfindet.

Es existieren zwei Möglichkeiten: (1) Herstellung bei Zimmertemperatur mit dem anschließenden Tempern nach der Abscheidung (sogenanntes "post-annealing"); (2) *in-situ* Abscheidung, wobei das Substrat samt Probenhalter in einem Heizer positioniert wird. Bei der ersten Methode erhält man eine amorphe Schicht, die nach dem Tempern in aller Regel polykristallin wird [114]. Bei der zweiten Methode kann man nach der Optimierung der Parameter epitaktische Schichten herstellen [115]. Dennoch bestehen kleine Schwierigkeiten bei der Bestimmung der tatsächlichen Temperatur des Substrates. Deshalb gibt man immer die Temperatur des Heizers an. Diese sollte sich innerhalb eines Temperaturfensters befinden. Für PZT mit der Zusammensetzung nahe der morphotropen Phasengrenze beträgt dies 525 °C bis 575 °C [115]. Für tetragonales PZT(20/80) liegen die Temperaturen zwischen 550 °C und 750 °C [116]. Bei höheren Temperaturen entsteht ein Pb-Mangel und bei niedrigeren Temperaturen sind die Schichten amorph oder haben zusätzliche Pyrochlor-Anteile. Dadurch verschlechtern sich die ferroelektrischen Eigenschaften von PZT-Schichten.

3.1.3 Die in dieser Arbeit benutzten PLD-Parameter

In der Tabelle 3.1 sind die PLD-Parameter dargestellt, die für die Herstellung der dünnen Schichten (PZO, SRO, BZO, BPO, PZT(20/80) und PZT(80/20)) benutzt wurden. Die Targets wurden von der Firma Praxair Speciality Ceramics hergestellt und geliefert. Der Reinheitsgrad und der Durchmesser jedes Targets betragen 99,9 % bzw. 1 Zoll. Die Pb-haltigen Targets besitzen 10 % Überschuss von Blei. Die Targets wurden mit der Röntgendiffraktometrie untersucht; einige Ergebnisse sind in der Abbildung 3.3 dargestellt. Die Indizierung erfolgte nach den Tabellen A.8, A.9, A.2 und A.4 (s. Anhang).

Alle Targets wurden regelmässig poliert und einer Vor-Ablation ("pre-ablation") in der PLD-Kammer unterworfen, um die Zahl der Droplets zu reduzieren. Der Abstand zwischen Substrat und Target beträgt 5,5 cm. Alle Schichten (außer BZO) wurden bei 550 °C und 575 °C hergestellt. Die BZO-Schichten wurden bei einer höheren Temperatur, nämlich 650 °C, hergestellt. Der Sauerstoff-Druck in der Vakuum-Kammer wurde zwischen 0,1 mbar und 0,2 mbar gewählt.

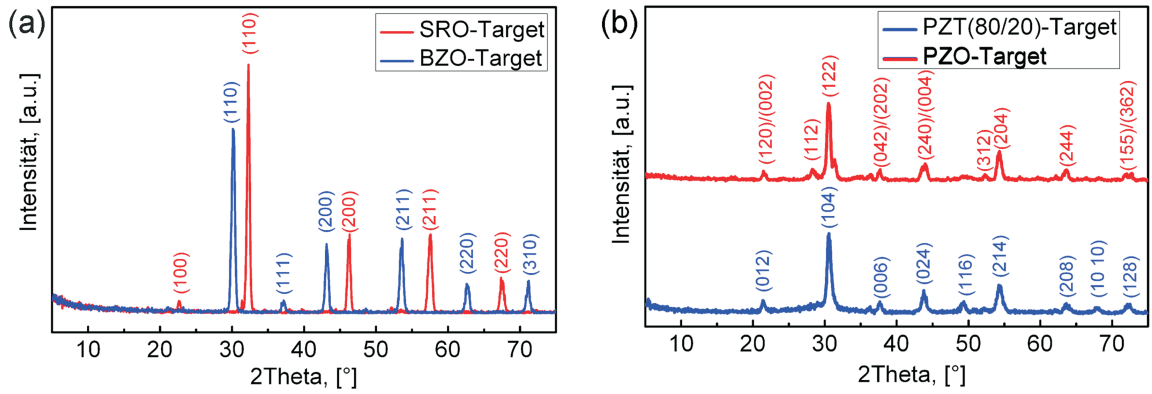


Abbildung 3.3: XRD-Analyse einiger Targets: (a) SRO und BZO; (b) PZO und PZT(80/20).

Material	Laser-Energiedichte, J/cm^2	O ₂ -Druck, $mbar$	Frequenz, Hz	Temperatur, $^{\circ}C$
PZO	1,0-1,5	0,1	2-5	550-575
SRO	0,9-1,0	0,14	5-10	550-575
BZO	1,5-1,7	0,1	5	650
BPO	1,4-1,2	0,1	5	575-650
PZT(20/80)	0,9-1,1	0,2	2-5	550-575
PZT(80/20)	0,9-1,1	0,1	2-5	550-575

Tabelle 3.1: Abscheidetparameter (für PZO, PZT(20/80), PZT(80/20), SRO, BZO und BPO), die in dieser Arbeit benutzt wurden.

3.2 Rasterkraftmikroskopie, Piezoresponse-Mode

Es gibt eine Reihe von Methoden, um die Struktur der epitaktischen Schichten zu untersuchen: Rasterkraftmikroskopie (auch im Piezoresponse-Mode), Röntgendiffraktometrie (XRD) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM) bietet eine Möglichkeit, die Topographie von Proben zu untersuchen. Ein Rasterkraftmikroskop besteht in der Regel aus einem Scanner und einem Detektionssystem. Das Hauptarbeitsprinzip ist es, einen vom Cantilever reflektierten Laserstrahl zu detektieren. Der Cantilever trägt die AFM-Spitze. Es existieren zwei Arbeitsmodi, abhängig davon, welche Kräfte zwischen einer Probe und einer Spitze entstehen: (a) im Kontaktmodus berührt die AFM-Spitze die Oberfläche und gleitet über diese hin (hier spielen Abstoßungskräfte eine Rolle); (b) im

Nichtkontaktmodus, dem sogenannten "tapping-mode", bewegt sich die Spitze in einem bestimmten Abstand von der Oberfläche (die Anziehungskräfte spielen dabei eine wichtige Rolle). Um adsorbierte Atome auf der Oberfläche der Probe zu bewegen oder zu entfernen bzw. einzubringen, wird der Kontaktmodus benutzt. Um das Bild der Oberfläche mit höherer Auflösung zu gewinnen, wird der Tapping-Modus angewendet. Wenn die Spitze über die Oberfläche geführt wird, kommt es an unebenen Stellen zur Auslenkung der Spitze. Diese Auslenkungen werden optisch gemessen: Ein Laserstrahl wird auf den Cantilever gerichtet und auf einen Detektor reflektiert, der aus vier lichtempfindlichen Bereichen besteht. Der reflektierte Laserstrahl gibt die Information über die Oberflächeneigenschaften der Probe. Zur exakten Bewegung der Spitze über die Probe dienen Piezostellelemente. Ein wichtiges Element eines AFM-Mikroskops ist der Controller, der die Bewegung des Scanners und der Probe bzw. Spitze steuert sowie die Signale auswertet. Die Bedienung des Gerätes wird erleichtert, wenn die Positionierung des Lasers und der Spitze durch ein Lichtmikroskop unterstützt wird. Eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus eines Rasterkraftmikroskops ist in [117] zu finden.

Durch das punktweise Aufzeichnen der Auslenkungen lässt sich eine 3D-Abbildung der Probenoberfläche erzeugen. In dieser Arbeit wurde ein Rasterkraftmikroskop vom Typ Digital Instruments 5000 benutzt, das im Tapping-Modus arbeitete. Der Krümmungsradius der Silizium-Spitze betrug weniger als 10 nm.

Die Rauigkeit einer Oberfläche wird durch den Wert der RMS (root-mean-square roughness) angegeben, die durch Formel 3.1 bestimmt wird:

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z_i - \tilde{Z})^2}. \quad (3.1)$$

Hier sind \tilde{Z} - ein Höhenmittelwert über einen Messbereich der Probe, Z_i - ein Höhenwert jeweils auf einem Punkt der Probe, N - die Zahl der gemessenen Punkte.

Die Piezoresponse-Rasterkraftmikroskopie (PFM) ist eine Modifikation der AFM für Messungen an ferroelektrischen oder piezoelektrischen Materialien. Bei der PFM wird die Silizium-Spitze durch eine leitfähige Spitze ersetzt. Es wird eine Wechselspannung zwischen der Spitze und der unteren Elektrode der Probe angelegt. Die Vibration der Spitze wird in ein elektrisches Messsignal umgewandelt, das das Piezoresponse-Signal der Probe widerspiegelt. Es wird eine z -Komponente aus dem Signal herausgefiltert, die als "out-of-plane" Piezoresponse-Signal bezeichnet wird (senkrecht zur Oberfläche). In Analogie wird ein x -Signal als "in-plane" Piezoresponse-Signal bezeichnet (in der Ebene der Probe). In Ferroelektrika ist die z -Komponente des Piezoresponse-Signals näherungsweise mit der z -Komponente der Polarisation der Probe verbunden. Ein Null-Signal spricht für die Abwesenheit der Polarisation in der z -Richtung. Mit der PFM lassen sich lokale Eigenschaften der ferroelektrischen Proben untersuchen.

In dieser Arbeit wurde ein Piezoresponse-AFM (Autoprobe CP Research, Veeco)

und ein Lock-in-Verstärker (EG&G Instruments, Model 7260) benutzt. Eine genauere Beschreibung der Arbeitsweise bei der PFM ist in [118] wiedergegeben.

3.3 Röntgendiffraktometrie

Um die kristallographische Struktur der in dieser Arbeit hergestellten Schichten zu untersuchen, wurde die Röntgendiffraktometrie (XRD) angewendet. Erörtern wir hier das Grundprinzip und den Aufbau bei der XRD.

3.3.1 Das Grundprinzip

Die Röntgenstrahlen gehören zu den elektromagnetischen Wellen mit einer Photonenenergie von 100 eV bis 100 keV. Da die Wellenlänge der Röntgenstrahlen in der Größenordnung von 1 Å liegt, was in etwa auch dem Abstand der Atome in Kristallen entspricht, wird die Röntgendiffraktometrie sehr oft für die Untersuchung der Struktur von Materialien eingesetzt. Das Atomgitter wirkt auf die Röntgenstrahlung wie ein Beugungsgitter, so dass die gebeugten Wellen von jedem Atom miteinander interferieren. Wenn die Atome regelmäßig angeordnet sind, wie im Festkörper, besitzen die gebeugten Wellen Maxima, deren Anordnung die Kristallsymmetrie widerspiegelt. Das Braggsche Gesetz beschreibt den Zusammenhang zwischen den Netzebenenabständen d und dem Beugungswinkel θ :

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (3.2)$$

wobei d - der Netzebenenabstand, θ - der Winkel unter dem die Strahlung auf die Netzebene auftrifft (Braggwinkel), n - eine ganze Zahl und λ - die Wellenlänge der Röntgenstrahlung.

3.3.2 Der Aufbau

Ein vierachsiges Röntgendiffraktometer wurde in dieser Arbeit für die kristallographische Schichtanalyse benutzt (Philips X'Pert MRD, Typ 3050/65, 50 kV und 30 mA, CuK_α). Die 2θ -Auflösung beträgt $0,1^\circ$, was durch einen parallelen Plattenkollimator erreicht wurde, der sich vor dem Detektor befindet. Die Wellenlänge des Röntgenstrahls beträgt 1,54 Å. Die vier Achsen des Röntgendiffraktometers (θ , φ , ψ , Ω) sind schematisch in der Abbildung 3.4 dargestellt. Für die Untersuchung der bevorzugten Orientierung der Schichten werden θ - 2θ -Messungen (auch Ω - 2θ genannt) durchgeführt. Die zu untersuchenden Proben wurden auf einem (100)-orientierten Silizium-Wafer auf dem Probenhalter befestigt. Zunächst wurde ein schwacher Peak vom Substrat anhand der Tabellen des "Joint Committee on Powder Diffraction Standards" (JCPDS) ausgewählt, um den Detektor nicht mit größeren Intensitäten zu beschädigen. Für

(100)-orientierte STO-Substrate wurde der 300-Reflex gewählt (s. Tabelle A.1 im Anhang, Seite 113). Danach erfolgt eine Optimierung der φ - und ψ -Winkel, damit eine große Intensität von der Schicht erhalten wird. Mit fixierten φ und ψ erfolgt nun eine Messung, indem nur noch θ variiert wird. Die gemessenen Intensitäten werden erfasst und auf einem PC mit dem dazu gelieferten Programm "X'Pert Data Collector", das mit dem Röntgendiffraktometer verbunden ist, gespeichert und mit Hilfe des zugehörigen Programms "X'Pert Data Viewer" abgerufen und dargestellt. Wenn man eine Probe, bestehend aus einem Substrat mit einer dünnen Schicht, untersucht, liefert die θ - 2θ -Messung nun die Reflexe vom Substrat und von den Ebenen der Schicht, die parallel zur Substratoberfläche sind, wenn die Schicht epitaktisch ist. Schließlich identifiziert man die Reflexe anhand der JCPDS-Tabellen der entsprechenden Materialien. Im Falle von PZO, PZT(80/20), PZT(20/80), SRO, BZO und BPO sind die Daten in den Tabellen A.2, A.4, A.6, A.8, A.9 bzw. A.10 dargestellt (siehe Anhang). Es können noch einige zusätzliche Reflexe auftreten, die aber auf die K_{β} - und W_L -Linien des Substrats zurückzuführen sind. Die Entstehung der W_L -Linien ist durch das Verdampfen von Wolfram von der geheizten Wolfram-Kathode der Röntgenröhre verursacht.

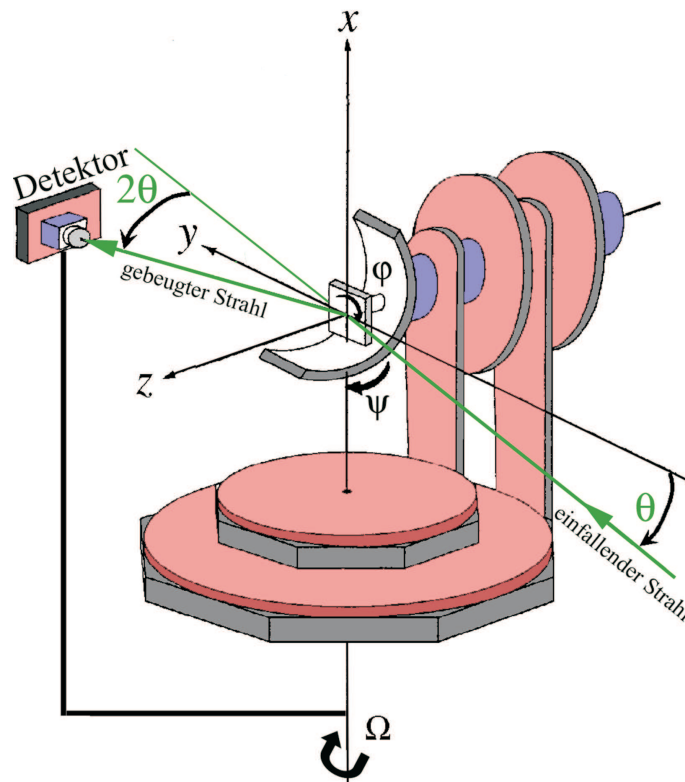


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Aufbaus des Röntgendiffraktometers. Der Strahl wird unter dem Winkel θ eingestrahlt, die φ -Achse (Azimutwinkel) befindet sich immer senkrecht zur Substratoberfläche, die ψ -Achse (Kippwinkel) liegt in der Beugungsebene.

In der Materialwissenschaft bezeichnet man als "Textur" eine Verteilung der kristallographischen Orientierungen in der Probe. Wenn eine Probe zufallsverteilte Orientierungen besitzt, hat sie dementsprechend keine Textur. Wenn aber eine bevorzugte Orientierung vorliegt, sagt man, dass die Probe eine Textur hat. Textur-Messungen (auch Polfiguren genannt, da die Darstellung in den Polarkoordinaten erfolgt) geben eine vollständige Information zur Orientierung der Probe. Die Textur-Messung erfolgt bei einem festgelegten 2θ -Wert, wobei φ -Scans (von 0° bis 360°) bei allen ψ -Werten (von 0° bis 90°) ausgeführt werden. Der 2θ -Wert für eine Polfigur sollte nicht zu nah an einem Substrat-Reflex liegen, da die Schicht-Reflexe von der größeren Intensität des Substrats überdeckt werden können. Die Ebenen einer Schicht, die senkrecht zur Substratoberfläche liegen, ergeben Reflexe bei $\psi = 90^\circ$. Die Messdaten wurden mit Hilfe des Programms "Win Texture" in einer stereographischen Projektion dargestellt. Die Simulation der Polfiguren erfolgte mit Hilfe der Software Ca.R.Ine Crystallography.

Ein φ -Scan (2θ und ψ sind fixiert) gibt auch Informationen zur Schichtorientierung: (1) Unter geeigneten Bedingungen erhält man aus der Zahl der Reflexe Informationen über die Zahl der Zwillingsdomänen in der Schicht; (2) Der Winkel ψ entspricht dem Winkel zwischen der Ebene der Schicht (die parallel zum Substrat liegt) und der Ebene, die dem fixierten 2θ -Wert entspricht.

3.3.3 Rockingkurve, Halbwertsbreite und die Korngröße

Stellt man nun eine Probe auf den Bragg-Reflex ein (maximale Reflexion) und dreht sie minimal in die eine oder in die andere Richtung, so entsteht eine typische Kurve für die gebeugte Röntgenstrahl-Intensität, die sogenannte "Rockingkurve" (Ω -Scan). Wichtige physikalische Parameter sind dort der Bragg-Winkel (θ -Winkel) und die Halbwertsbreite β_{FWHM} (Breite bei 50 % der Maximalintensität).

Eine Abschätzung der mittleren Korngröße (Domänengröße) aus der Halbwertsbreite erfolgt nach der Scherrer-Formel [119]:

$$\tau = K \frac{\lambda}{\beta_{FWHM} \cos \theta}. \quad (3.3)$$

Hier sind K - eine dimensionslose Konstante zwischen 0,89 und 1,39 (für kubische Gitter beträgt sie 0,94), β_{FWHM} - Halbwertsbreite (in der Auftragung von 2θ), die im Bogenmaß zu verwenden ist, θ - Bragg-Winkel und λ - die verwendete Röntgenwellenlänge. τ ist die mittlere Korngröße senkrecht zur reflektierenden Netzebene. Die Bestimmung der Korngröße kann aber zu unrichtigen Ergebnissen führen, wenn stark gestörte Kristallgitter vorliegen. Gitterverzerrungen bewirken nämlich ebenfalls eine Verbreiterung der Peaks [119].

Alle XRD-Messungen erfolgten bei Zimmertemperatur an Luft außerhalb der PLD-Kammer.

3.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie ist eine Standardmethode zur Bestimmung der Orientierungsbeziehungen zwischen einem Substrat und einer Schicht und zur Strukturuntersuchung, insbesondere von Defekten, wie Versetzungen, Zwillingsdomänen, Antiphasengrenzen, Stapelfehler *etc.* Neben planaren TEM-Untersuchungen ist in vielen Fällen die TEM-Untersuchung einer Querschnittsprobe von Vorteil. Das herkömmliche Mikroskop CM20Twin (Philips, Niederlande) mit einer Arbeitsspannung von 200 kV (Auflösung 2,7 Å) und das hochauflösende Mikroskop JEOL 4010 (JEOL, Japan) mit einer Arbeitsspannung von 400 kV (Auflösung 1,8 Å) wurden in dieser Arbeit verwendet.

3.4.1 Das Grundprinzip

Das Prinzip eines Transmissionselektronenmikroskops ist ähnlich dem eines Lichtmikroskops (mit hintereinander geschalteten vergrößernden Linsen), nur mit dem Unterschied, dass Elektronen statt Licht verwendet werden [120].

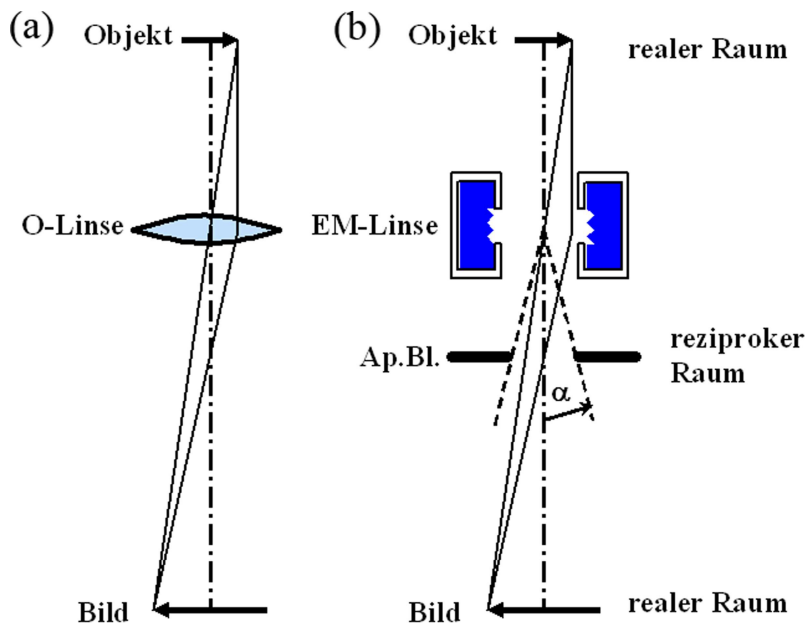


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Licht- und Elektronenoptik: (a) Glaslinse der Lichtoptik; (b) elektromagnetische Linse der Elektronenoptik. Ap.Bl. - Aperturblende mit α - Aperturwinkel. Elektromagnetische Linsen erzeugen nur reelle Bilder, keine virtuellen.

Die Grundprinzipien von Licht- und Elektronenoptik sind in der Abbildung 3.5 dargestellt. Eine ausführliche Darstellung ist in der Literatur zu finden [120–123]. Die Kathode emittiert im glühenden Zustand Elektronen, die durch die Anode beschleunigt werden. Durch die Kondensorlinsen wird der divergente Elektronenstrahl auf den Ort der Probe fokussiert. Wenn die Probe kristallin ist, wird der Elektronenstrahl an

der Probe gebeugt. Jeder der durch Braggsche Beugung (nach der Gleichung 3.2, S. 29) abgelenkten Strahlen wird in einen Punkt in der hinteren Brennebene des Objektivs fokussiert. Die Gesamtheit dieser Punkte ist das Braggsche Beugungsbild. Mittels Objektiv- und Feinbereichsblenden wird ein bestimmter Beobachtungsmodus eingestellt und mittels Zwischen- und Projektivlinsen wird das Bild vergrößert und anschließend auf dem fluoreszierenden Endbildleuchtschirm sichtbar gemacht. Durch Wegklappen desselben werden die Bilder auf der Photoplatte oder auf einer Digitalkamera aufgenommen. Die Transformation vom reziproken Raum in den reellen und umgekehrt erfolgt mathematisch durch schnelle Fourier Transformation (FFT). Durch das Einführen einer Feinbereichsblende während der Aufnahme des Elektronenbeugungsbildes entsteht ein Feinbereichs-Beugungsbild einer ausgewählten kleinen Probenstelle (SAED). Dies ist z.B. hilfreich bei der Bestimmung von Orientierungen von einzelnen Bereichen einer Schicht.

Durch die Wahl der Größe und Lage der Objektivblende kann man zwischen verschiedenen Beobachtungsmodi wählen: (a) Hellfeld-Modus (kleine Blende, zentriert auf den Nullstrahl); (b) Dunkelfeld-Modus (kleine Blende, auf einen gebeugten Strahl gesetzt); (c) Hochauflösungsmodus (große Blende, zentriert). Eine Aufnahme im durchgehenden Strahl bezeichnet man als Hellfeld-Aufnahme (Hellfeld-Modus). Wählt man einen gebeugten Strahl, bezeichnet man dies als Dunkelfeld-Modus. Die schematische Darstellung dieser Methoden ist in der Abbildung 3.6 zu finden.

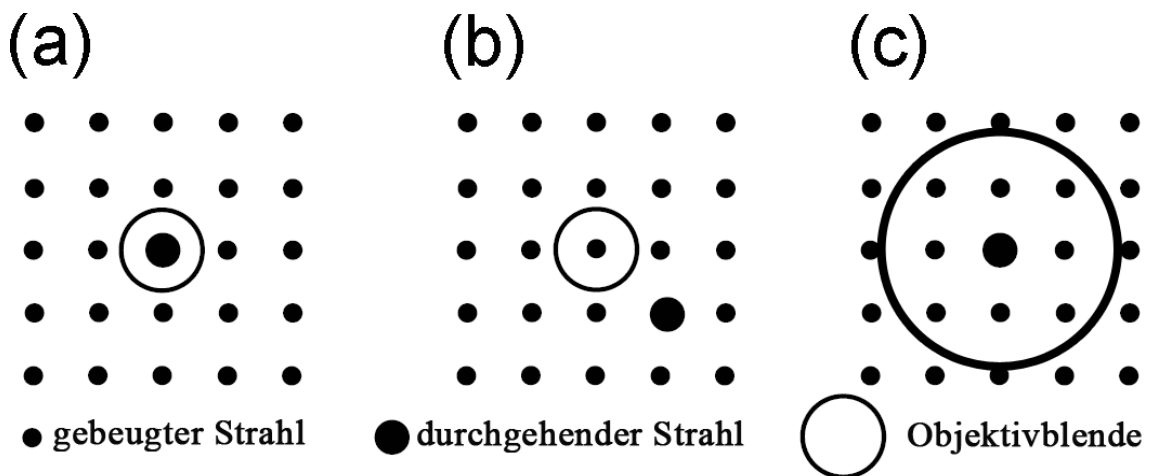


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des (a) Hellfeld- (b) Dunkelfeld- und (c) Hochauflösungsmodus.

3.4.2 TEM-Probenpräparation

Die Proben für die TEM-Untersuchung müssen dünn genug sein (im Standardfall unter 100 nm; für Hochauflösung ca. 10 nm). Die TEM-Proben, die in dieser Arbeit untersucht wurden, wurden mit Standardmethoden vorbereitet, d.h. durch mechanisches

Polieren und anschließendes Ionen-Milling [124, 125]. Für Querschnitts-TEM-Proben wurde das Substrat mit der zu untersuchenden Schicht mit einer Diamantdrahtsäge in zwei gleiche Teile geteilt und diese mit einem Klebstoff zusammen geklebt (M-Bond 610 Epoxidharz). Nach dem Aushärten des Klebers (bei 150 °C für 1,5 Stunden) wurde dann die Probe in dünne Scheiben (0,5 mm dick) senkrecht zur Oberfläche geschnitten. Danach wurde eine dieser Scheiben mit Hilfe von Schleif- und Polierpapier von Hand auf eine Dicke unter 70 μm abgedünnt. Die Probe wurde dann auf eine Kupferscheibe geklebt und mit einem Muldenschleifgerät (Gatan Model 656) auf 15 bis 20 μm Dicke im zentralen Bereich der Mulde poliert. Als nächstes wurde die Probe in der Ionen-Milling-Maschine mit Ar^+ (2,5-4 kV) so poliert, dass in der Probe ein Loch entstand. Nach lichtmikroskopischer Kontrolle wurde zur Glättung der Oberflächen die Probe abschließend in einer Duomill (Dual Ion Mill, Gatan) für einige Minuten bei 2 kV poliert. Im Ergebnis ist dann die Probe dünn genug, um in einem Transmissionselektronenmikroskop untersucht zu werden.

3.5 Elektrische Messungen

Um elektrische Messungen an den Proben zu ermöglichen, wurde eine obere Elektrode aus Platin durch eine Maske mit Hilfe einer rf-Sputter-Anlage abgeschieden. Der Durchmesser der Elektroden beträgt 0,13 bis 0,16 mm, entsprechend einer Elektrodenfläche von 0,013 bis 0,020 mm^2 .

Die elektrischen Messungen, wie Hystereseschleifen (P-E oder P-V) und dazugehörige Strom-Spannungs-Abhängigkeiten (I-V), wurden mit einem TF-Analysator 2000 (Aix-ACCT, Aachen) und einem Impedanz-Analysator vom Typ Hewlett Packard HP 4195A ausgeführt. Die maximal angelegte Spannung war 25 V. Die Kapazitätsmessungen (C-V) wurden durch Anlegen einer Wechselspannung in Höhe von 10 mV bei einer Frequenz von 1 MHz ausgeführt, während zugleich eine Gleichspannung den Bereich von 0 bis V_{max} mit einer Rampe von 0,2 V/s und einer jeweiligen Verzögerungszeit von 0,5 s durchlief.

Die temperaturabhängigen Messungen an Proben wurden in einem Kryostat von Lake Shore (Modell TTP4) durchgeführt. Die Probe wird samt Probenhalter in den Helium-Verdampferkryostaten eingesetzt. Der Kryostat besitzt zwei Hebel mit BeCu-Spitzen, die in x -, y - und z -Richtungen beweglich sind. Damit lassen sich die unteren und oberen Elektroden der zu untersuchenden Probe kontaktieren. Die Probe wird mit Leitsilberpaste auf eine mit Gold beschichtete Kupferplatte geklebt. Die temperaturabhängigen Messungen wurden im Bereich von 4,2 K bis 400 K durchgeführt; oberhalb von 400 K werden die Platin-Elektroden durch die BeCu-Spitzen beschädigt. Für die Durchführung der P-V- und I-V-Messungen wurde zuerst die benötigte Temperatur eingestellt und bis auf $\pm 0,05$ K stabilisiert. Schließlich wurden die Messungen durchgeführt. Im Falle der temperaturabhängigen Messungen der Kapazität wurde

die Temperatur mit einer Aufheizrate von 1 K/min erhöht.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Substrate und untere Elektroden

Der Einfluss der Substratoberfläche auf die Qualität der dünnen Schichten im Frühstadium des Schichtwachstums ist beträchtlich. Daher ist eine wohldefinierte Morphologie der Oberfläche von großer Bedeutung. Die Oberfläche sollte atomar eben sein bzw. eine gut definierte Morphologie aus Terrassen und atomaren Stufen aufweisen, um das epitaktische Wachstum der Schicht nach dem Layer-by-layer-Modus zu ermöglichen.

4.1.1 STO-Substrate

Allgemeines

STO-Einkristalle gehören zu den am häufigsten angewendeten Substratmaterialien. (001)-orientierte STO-Substrate können an ihrer Oberfläche SrO- oder TiO₂-terminiert sein. Eine einheitliche Terminierung kann durch geeignete chemisch-thermische Behandlung erzielt werden (s.u.). Wird die Oberfläche unter einem kleinen Winkel α zur (001)-Ebene (sogannanter Miscal-Winkel) geschnitten, erhält man eine vizinale Oberfläche (s. Abbildung 2.12, S. 14). Solche Oberflächen haben eine terrassenförmige Morphologie mit einer Stufenhöhe von einer Einheitszelle (ca. 4 Å), sofern eine einheitliche Terminierung vorliegt. Da die Höhe der Stufen konstant ist (unabhängig vom Miscal-Winkel), nimmt die Terrassenbreite mit steigendem Miscal-Winkel ab.

Präparation der STO-Substrate

Um eine einheitliche TiO₂-Terminierung der vizinalen STO-Substrate zu erzielen, ist eine chemische und thermische Behandlung nötig.

In dieser Arbeit wurden (001)-orientierte STO-Substrate mit Miscal-Winkeln von höchstens 0,25° benutzt. Alle STO-Substrate wurden in einer chemischen Lösung¹ 30 Sekunden lang geätzt und dann in einem Ofen an Luft bei 1100 °C für 1 Stunde getempert. Die Änderungen der Oberfläche nach jeder Behandlung sind in Abbildung 4.1 gezeigt.

¹HF:NH₄F:H₂O mit der Zusammensetzung 1:3:100 nach Koster *et al.* [126, 127].

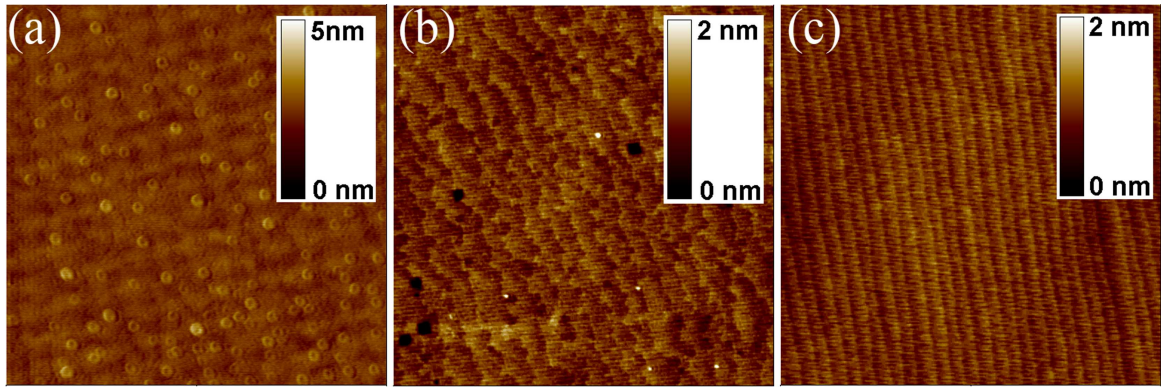


Abbildung 4.1: AFM-Abbildungen ($2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$) von STO-Substratoberflächen (a) wie erhalten (ohne Behandlung), (b) nach dem chemischen Ätzen, (c) anschließend nach der thermischen Behandlung (Tempern).

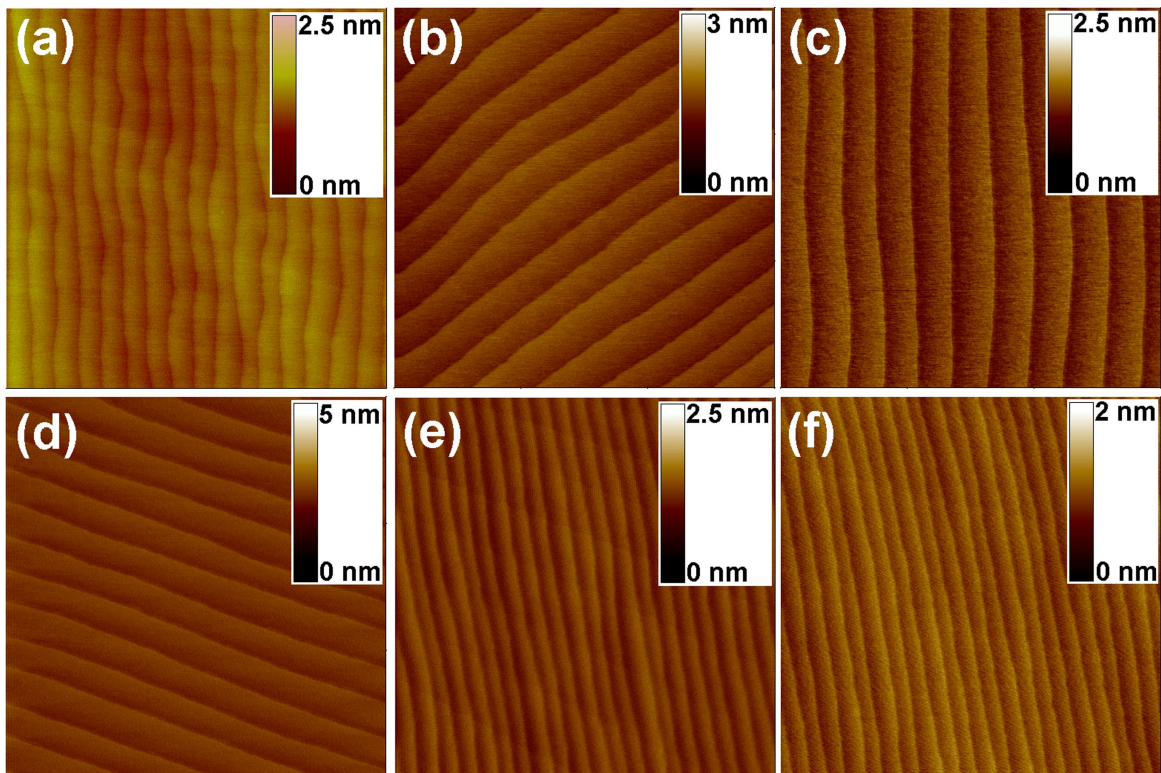


Abbildung 4.2: AFM-Abbildungen von STO-Substratoberflächen mit verschiedenen Miscut-Winkeln nach der chemischen und thermischen Behandlung: Miscut-Winkel (a) weniger als $0,1^\circ$ ($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$), (b) mit $0,05^\circ$ - $0,1^\circ$ ($3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$), (c) mit $0,08^\circ$ - $0,12^\circ$ ($3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$), (d) mit $0,1^\circ$ ($3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$), (e) mit $0,1$ - $0,15^\circ$ ($3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$), (f) mit $0,25^\circ$ ($2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$).

Die unbehandelten Substrate zeigen praktisch keine geordnete Struktur und keine Terrassen, da sie eine gemischte Terminierung aufweisen. Nach dem Ätzen zei-

gen sich Terrassen mit einer noch vergleichsweise wenig geordneten Struktur und mit Ätzlöchern (schwarze Punkte in Abbildung 4.1.b). Nach dem Tempern zeigt die Oberfläche die gewünschte Struktur, nämlich Terrassen mit einer Höhe von ca. 4 Å.

Wie schon erwähnt, ist die Terrassenbreite von dem Miscut-Winkel abhängig. Dies wird in Abbildung 4.2 deutlich. Für einen Miscut-Winkel weniger als $0,1^\circ$ beträgt die Terrassenbreite ca. 400 nm, für $0,05^\circ$ - $0,1^\circ$ ca. 290 nm usw. Weitere Werte sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Miscut-Winkel, [°]	0,1	0,05-0,1	0,08-0,12	0,1	0,1-0,15	0,25
Terrassenbreite, [nm]	ca. 400	ca. 290	ca. 280	ca. 260	ca. 200	ca. 80-90
RMS-Wert, [nm]	0,12	0,13	0,12	0,11	0,10	0,11

Tabelle 4.1: Die Werte der Terrassenbreiten in Abhängigkeit vom Miscut-Winkel bei den benutzten STO-Substraten nach der chemisch-thermischen Behandlung. Ebenfalls gezeigt sind die zugehörigen RMS-Werte.

4.1.2 MgO-Substrate

MgO ist auch ein sehr verbreitetes Substrat für die Herstellung dünner Schichten. Es ist ein einfaches Oxid (kubisch, mit dem Gitterparameter $a_k = 4,21 \text{ \AA}$), das allerdings an Luft mit H_2O und CO_2 reagiert. Dabei entstehen Hydroxide [128] bzw. Carbonate [129]. Bereits kleine Mengen an Verunreinigungen und Defekten auf Substratoberflächen können zur Modifikation von dünnen Schichten, die auf solchen Substraten wachsen, führen. Um dies zu vermeiden, ist entweder ein Tempern [130, 131] oder eine Deposition einer schützenden Schicht ("Puffer-Schicht") nötig [132, 133]. Alle in dieser Arbeit benutzten MgO-Substrate wurden eine Stunde lang in der PLD-Vakuumkammer bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ getempert, bevor eine Deposition gestartet wurde. Als Puffer-Schicht diente eine genügend dicke BaZrO_3 -Schicht (BZO). Auf der Abbildung 4.3.a ist eine AFM-Aufnahme von einer 130 nm dicken BZO-Schicht zu sehen, die auf MgO-Substrat hergestellt wurde. Der RMS-Wert beträgt 0,44 nm.

4.1.3 Untere Elektroden

SrRuO_3

SrRuO_3 (SRO) ist ein leitfähiger Perowskit, der orthorhombisch kristallisiert, aber in guter Näherung kubisch (mit dem Gitterparameter $a_{pk} = 3,928 \text{ \AA}$) betrachtet werden kann. SRO wird häufig als untere Elektrode für funktionale Perowskitschichten

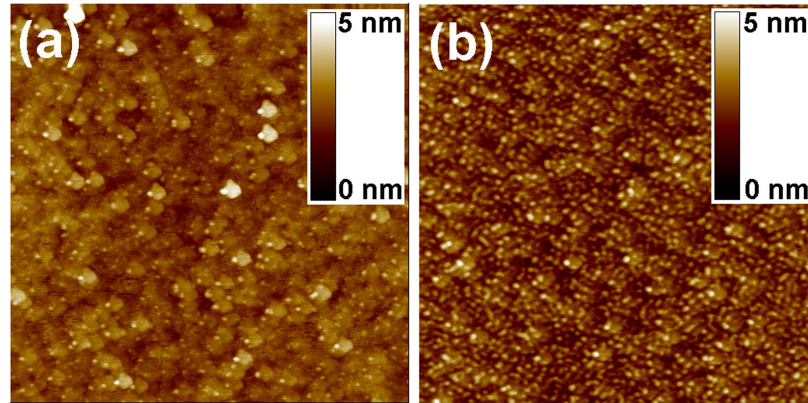


Abbildung 4.3: AFM-Abbildungen ($3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$) (a) einer 130 nm dicken BaZrO_3 -Schicht auf MgO , (b) einer 165 nm dicken BaPbO_3 -Schicht auf $\text{BaZrO}_3/\text{MgO}$.

eingesetzt [134]. Nach Hong *et al.* [135] existiert ein Fenster von PLD-Herstellungsparametern, bei denen SrRuO_3 -Schichten im Layer-by-layer-Modus wachsen. Dies ist auch vom Miscut-Winkel des Substrates abhängig. Zu den signifikanten Herstellungsparametern gehören vor allem die Substrattemperatur, die Laser-Energiedichte, die Repetitionsrate und der Sauerstoffdruck. Um die optimalen Depositionsparameter zu finden, wurde jeweils nur einer der beiden Parameter Laser-Energiedichte bzw. Substrattemperatur variiert. Die Repetitionsrate und der Sauerstoffdruck wurden auf 10 Hz bzw. 0,14 mbar eingestellt. Die Abbildung 4.4 zeigt die AFM-Aufnahmen von SRO-Schichten, die auf (001)STO mit dem Miscut-Winkel von weniger als $0,1^\circ$ hergestellt wurden (Terrassenbreite ca. 600 nm). Die Substrattemperatur betrug 700°C , die Laser-Energiedichte 0,9 und $0,6 \text{ J/cm}^2$ (Abbildungen 4.4.a bzw. 4.4.b). Die Oberfläche der Schicht, die mit größerer Energiedichte hergestellt wurde, zeigt kleine Inseln. Dabei wachsen offenbar mehrere Terrassen zusammen ("step bunching"), so dass eine breitere Terrasse (ca. 1400 nm) entsteht. Reduziert man nun die Energiedichte, wächst SRO dann im Layer-by-layer-Modus (Abbildung 4.4.b).

Betrachten wir nun die Optimierung der Substrattemperatur. Dafür waren alle Parameter (bis auf die Substrattemperatur) konstant zu halten: Repetitionsrate 10 Hz, Sauerstoffdruck 0,14 mbar, Energiedichte $0,9 \text{ J/cm}^2$. Als Substrat diente (001)STO mit $0,25^\circ$ Miscut (Terrassenbreite: ca. 80 nm). Die topographischen AFM-Abbildungen der entsprechenden SRO-Schichten sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Dabei wurde die Substrattemperatur auf 650°C , 600°C bzw. 550°C eingestellt. In den ersten beiden Schichten wuchs das SRO im Step-bunching-Modus mit Terrassenbreiten von ca. 800 nm bzw. 160 nm. In der letzten Schicht wuchs SRO dagegen im Layer-by-layer-Modus, was sich in den Terrassen gleicher Breite (ca. 80 nm) widerspiegelt. Auf diese Weise wurden die optimalen Depositionsparameter bestimmt, die vorn in Tabelle 3.1 zusammengefasst sind.

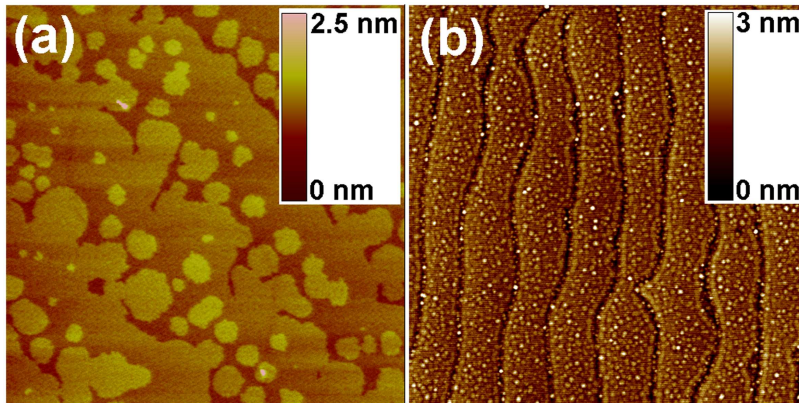


Abbildung 4.4: AFM-Abbildungen ($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) von SrRuO_3 -Schichten, hergestellt bei einer Laser-Energiedichte von (a) $0,9 \text{ J/cm}^2$ (ca. 50 nm dick und $\text{RMS} = 0,2 \text{ nm}$), (b) $0,6 \text{ J/cm}^2$ (ca. 40 nm dick und $\text{RMS} = 0,4 \text{ nm}$).

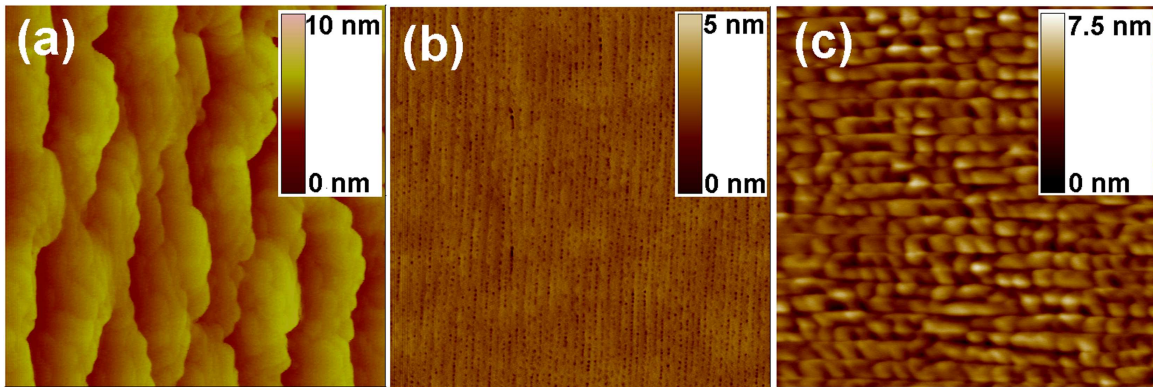


Abbildung 4.5: AFM-Abbildungen von ca. 70 nm dicken SRO-Schichten, hergestellt bei einer Substrattemperatur von (a) $650 \text{ }^\circ\text{C}$, (b) $600 \text{ }^\circ\text{C}$, (c) $550 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Abmessungen der Bilder sind: $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ für (a) und (b) bzw. $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ für (c).

BaPbO₃

Wie schon erwähnt, wird BaPbO_3 (BPO) auch als untere Elektrode benutzt. Dabei wurde BPO auf BZO/MgO und BZO/STO abgeschieden. Die schon genannten Depositionsparameter, wie z.B. Substrattemperatur oder Sauerstoffdruck, beeinflussen auch den Wachstumsprozess von BPO-Schichten. Bei niedrigem Sauerstoffdruck wachsen BPO-Schichten mit kleinerem RMS-Wert (Abbildung 4.6.a, $\text{RMS} = 7,5 \text{ nm}$ bei $0,4 \text{ mbar}$ bzw. 4.6.b, $\text{RMS} = 2,9 \text{ nm}$ bei $0,14 \text{ mbar}$). Wählt man optimale Werte für Substrattemperatur ($650 \text{ }^\circ\text{C}$), Sauerstoffdruck ($0,1 \text{ mbar}$) und Energiedichte ($1,4 \text{ J/cm}^2$), so erhält man dann die Schicht mit niedrigen RMS-Werten von ca. $0,5 \text{ nm}$, wie in Abbildung 4.3.b gezeigt.

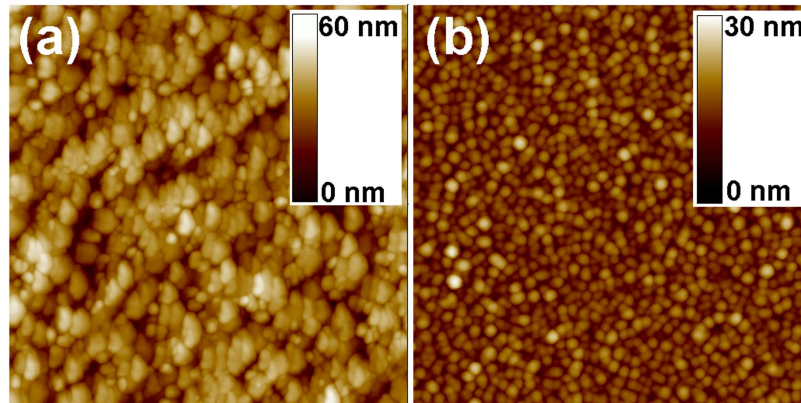


Abbildung 4.6: AFM-Abbildungen ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$) von BPO-Schichten, hergestellt bei (a) 0,4 mbar, (b) 0,14 mbar. Die restlichen Depositionsparameter waren konstant: $700\ \text{°C}$, 5 Hz, $0,9\ \text{J}/\text{cm}^2$.

4.2 Dünne epitaktische PbZrO_3 -Schichten: Struktur und Eigenschaften

4.2.1 $(120)_o$ -orientierte PZO-Schichten

Depositionsparameter

PZO-Schichten wurden *in-situ*, d.h. ohne Vakuum-Unterbrechung und bei hoher Substrattemperatur unmittelbar nach der SRO-Abscheidung, auf (100)STO hergestellt. Die Morphologie wurde mit dem AFM untersucht, um erste Aufschlüsse über die Struktur zu gewinnen. Ist die Rauigkeit (d.h. der RMS-Wert) hoch, wuchs die Schicht kolumnar. Ist der RMS-Wert dagegen klein genug, wuchs die Schicht sehr wahrscheinlich in einem Layer-by-layer-Modus. Der Sauerstoffdruck hat Einfluss auf diese Verhältnisse, wie es in den Abbildungen 4.7.a und 4.7.b gezeigt wird. Bis auf den Sauerstoffdruck (0,3 mbar bzw. 0,1 mbar) waren die Depositionsparameter konstant ($575\ \text{°C}$, 2 Hz, $1,1\ \text{J}/\text{cm}^2$). Die TEM-Querschnittsproben sind in den Abbildungen 4.7.c bzw. 4.7.d zu finden. Die Probe mit der größeren Rauigkeit besitzt Säulenstruktur (Abbildung 4.7.c), und die Probe mit einem RMS-Wert von nur ca. 0,5 nm wächst dagegen als zusammenhängende, homogene Schicht (Abbildung 4.7.d).

Morphologie und lokale Eigenschaften

Durch sorgfältiges Optimieren der Depositionsparameter konnte mithin erreicht werden, dass die Schichten im Layer-by-layer-Modus wachsen, was sich in der Terrassenstruktur der Oberfläche widerspiegelt (Abbildung 4.7.b, PZO-Terrassenbreite ca. 250-300 nm). Wenn die Schichtdicke oberhalb einer kritischen Dicke von ca. 260 nm liegt, entstehen nach Moret *et al.* [86] Bereiche einer zusätzlichen Orientierung, wel-

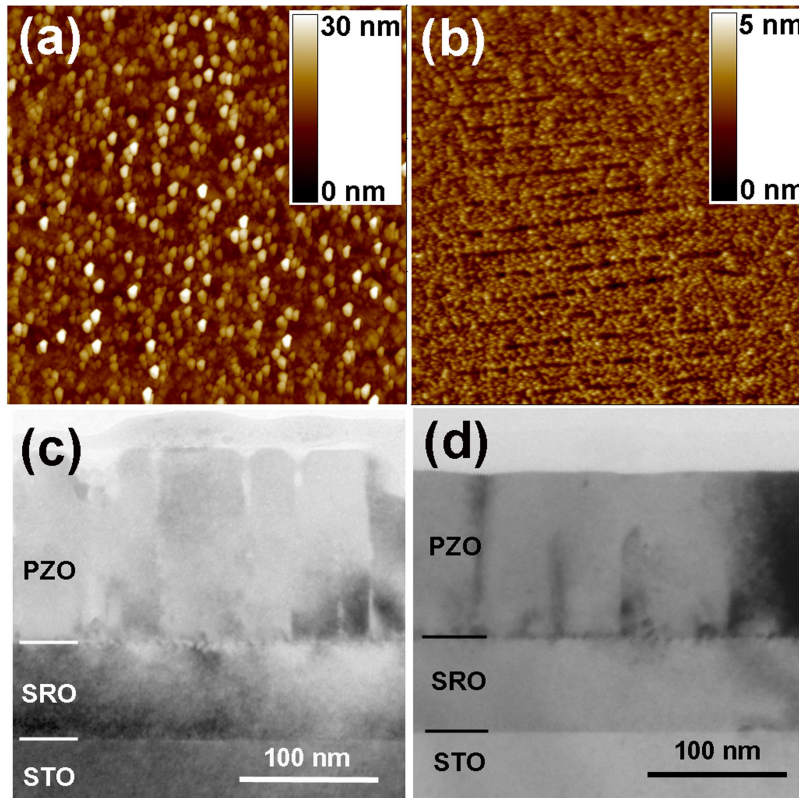


Abbildung 4.7: AFM-Abbildungen ($3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$) von PZO-Schichten, die auf STO-Substraten mit $0,1^\circ$ Miscut hergestellt wurden, und zwar bei einem Sauerstoffdruck von (a) 0,3 mbar, (b) 0,1 mbar. Die restlichen Depositionsparameter waren konstant: 575°C , 2 Hz, $1,1 \text{ J}/\text{cm}^2$. (c, d) Dazugehörige TEM-Bilder (c) mit Säulenwachstum der PZO-Dünnschicht bzw. (d) mit gleichmäßig homogenem Wachstum.

che eine Pyramidenform annehmen. Diese Pyramiden sind mit Hilfe von AFM/PFM auf einer PZO-Schicht der Schichtdicke von ca. 400 nm gut zu erkennen (Abbildung 4.8.a). Ihre nähere Untersuchung mittels XRD und TEM wird später beschrieben. Dort wird auch gezeigt, dass die Pyramiden um bis zu 25 nm aus der Oberfläche hervorstehten, was den starken, hellen Kontrast in Abbildung 4.8.a erklärt. Führt man im AFM PFM-Messungen an den PZO-Schichten durch, erhält man piezoelektrische d_{33} -V-Hysteresekurven (d_{33} - piezoelektrischer Koeffizient), die eine für Antiferroelektrika typische Form haben, und zwar die einer Doppelhystereseschleife (Abbildung 4.8.b). Dies ist als erster Hinweis darauf zu verstehen, dass die hier hergestellten PZO-Schichten tatsächlich antiferroelektrisch sind.

Röntgendiffraktometrie an PZO-Schichten

Betrachten wir zuerst die Schichten mit Dicken unterhalb der kritischen Dicke von ca. 260 nm. Wächst PZO auf einem mit SRO überzogenen (001)STO-Substrat, kristalli-

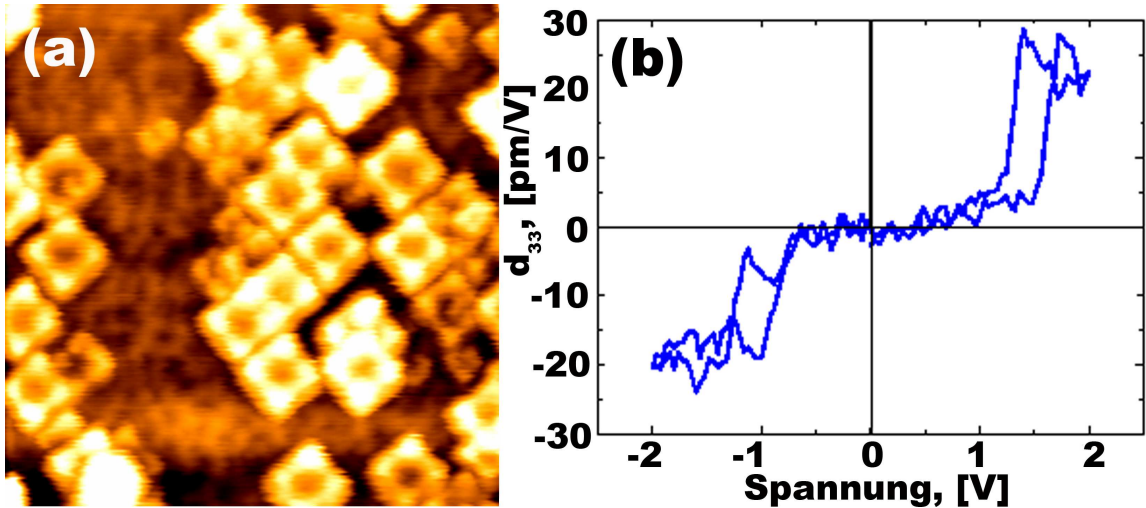


Abbildung 4.8: AFM/PFM-Messungen: (a) Oberflächen-Topographie einer ca. 400 nm dicken PZO-Schicht ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) mit Pyramiden auf der Oberfläche; (b) Piezoresponse-Signal einer 40 nm dicken PZO-Schicht.

siert es in der $(120)_o$ -Orientierung, was in der Abbildung 4.9 anhand der PZO-Peaks $(120)_o$ bis $(480)_o$ gut zu erkennen ist. Hier werden die SRO-Peaks von den STO-Peaks überdeckt, da die Tabellenwerte für 2θ von SRO sehr nah an denen des STO liegen (s. Tabelle A.1, S. 113 bzw. Tabelle A.8, S. 118). Nur bei höheren Ordnungen (ab 3.-4. Ordnung) erkennt man den SRO-Peak als kleine Schulter links neben dem STO-Peak, obwohl der Unterschied zwischen den 2θ -Werten der 4. Ordnung ca. $2,5^\circ$ beträgt. Dies kommt dadurch zustande, dass die Dicke der SRO Schicht hier nur ca. 20 nm beträgt, was deutlich unter der kritischen Dicke für die Relaxation der Spannung durch Einführung von Misfit-Versetzungen von 35 nm liegt. D.h. SRO nimmt praktisch die Gitterkonstante vom STO-Substrat an, bis auf einen sehr kleinen Unterschied, der sich erst in den 2θ -Werten höherer Ordnung bemerkbar macht.

Um weitere Aufschlüsse bezüglich der Struktur zu erhalten, wurden Polfiguren aufgenommen. Abbildung 4.10.b zeigt die gemessene Polfigur bei fixiertem $2\theta = 16,833^\circ$, was der Ebene $(110)_o$ entspricht. Die Polfigur (Zentrum bei $\psi = 0^\circ$ und Rand bei $\psi = 90^\circ$) besitzt eine vierfache Symmetrie, obwohl die $(120)_o$ -orientierte Einheitszelle asymmetrisch zur Schichtebene liegt (vgl. hierzu Abbildung 4.12). Dies deutet auf die Präsenz von vier Arten azimuthaler Domänen hin. Moret *et al.* [86] untersuchten mit MOCVD hergestellte PZO-Schichten und fanden, dass diese aus vier azimuthalen $(120)_o$ -Domänen bestehen, solange die Schichtdicke unter der kritischen Dicke von ca. 260 nm liegt. In der Abbildung 4.10.a ist die nur für eine einzige Domäne simulierte Polfigur bei $2\theta = 16,833^\circ$ dargestellt. Sie besteht aus zwei Peaks bei $\psi = 18,42^\circ$ und $\psi = 71,77^\circ$, deren ψ -Werte den folgenden Winkeln entsprechen: $\angle(120);(110) = 18,422^\circ$ und $\angle(120);(\bar{1}10) = 71,447^\circ$. Es ist offensichtlich, dass die gemessene Polfigur (mit der vierfachen Symmetrie) aus vier azimuthal verdrehten Pol-

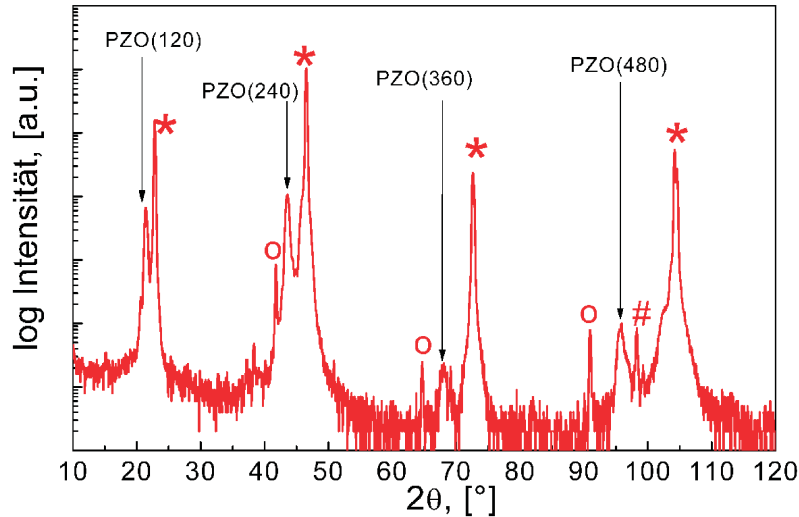


Abbildung 4.9: θ - 2θ -Messung an einer 30 nm dicken PZO-Schicht, die auf SRO/(001)STO hergestellt wurde. Die Sterne bezeichnen die STO-Substratpeaks vom Typ (00 l). Mit "o" und "#" sind K_{β} - bzw. W_L -Linien des STO-Substrats bezeichnet.

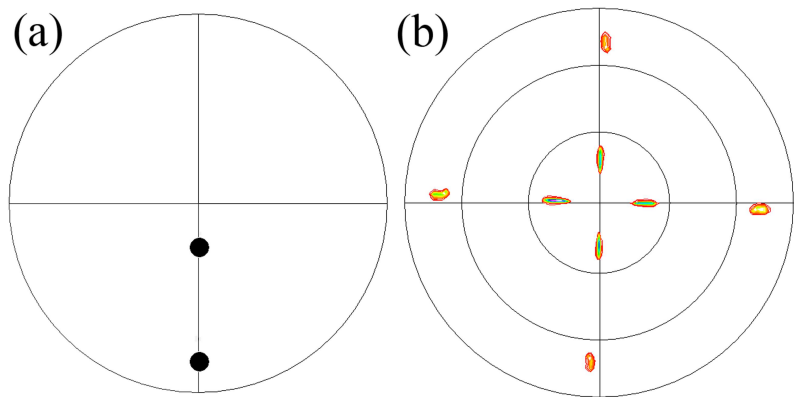


Abbildung 4.10: Polfiguren: (a) simulierte und (b) gemessene bei $2\theta = 16,833^\circ$ (entspricht der (110)_o-Ebene von PZO). Die acht Peaks sind bei $\psi = 17,7^\circ$ und $\psi = 71,7^\circ$ [136].

figuren besteht. D.h. es existieren vier Arten von (120)_o-Domänen, die um Winkel von 0°, 90°, 180° und 270° relativ zur simulierten azimuthalen Orientierung gedreht sind. Also ist die Orientierungsbeziehung folgenderweise auszudrücken:

$$(120)_o\text{PZO} \parallel (001)\text{STO}; [2\bar{1}0]_o\text{PZO} \parallel \langle 100 \rangle \text{STO}, \quad (4.1)$$

wobei das Symbol $\langle 100 \rangle$ die vier Richtungen [100], $[\bar{1}00]$, [010], $[0\bar{1}0]$ in der (001)STO-Substratebene bezeichnet. Die vier Domänen lassen sich auch mit Hilfe von φ -Scans detektieren (s. Abbildung 4.11).

Die Entstehung der vier Arten von (120)_o-Domänen lässt sich unter Zuhilfenahme von Abbildung 4.12 folgendermaßen erklären. Die PZO-Schicht wächst bei einer

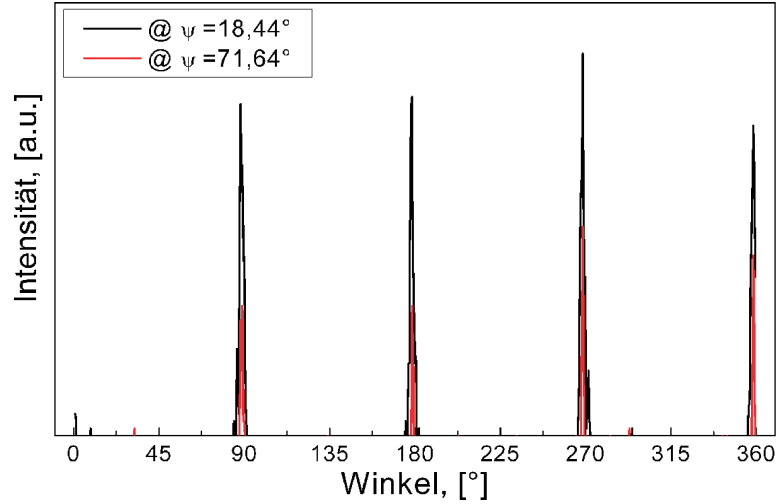


Abbildung 4.11: φ -Scans bei fixiertem Wert von $2\theta=16,833^\circ$ und bei $\psi=18,44^\circ$ und $\psi=71,64^\circ$. Die vier Peaks zeigen vier Arten von $(120)_o$ -Domänen an.

Substrattemperatur oberhalb der Curie-Temperatur des PZO ($T_c = 230^\circ\text{C}$) in der paraelektrischen, d.h. kubischen Phase. Die Bildung der Domänen findet während des Phasenübergangs von der paraelektrischen in die antiferroelektrische Phase statt. Die vier Richtungen $[110]$, $[\bar{1}10]_k$, $[01\bar{1}]_k$, $[0\bar{1}1]_k$ in der paraelektrischen kubischen Phase sind äquivalent zueinander. Folglich kann jede von ihnen zur antiferroelektrischen a -Achse in der nun $(120)_o$ -orientierten, antiferroelektrischen, orthorhombischen Phase werden. Die Abbildung 4.12 verdeutlicht dies anhand zweier der vier azimuthalen Domänen; die übrigen zwei lassen sich in gleicher Weise auf einer senkrecht zur Papierebene gedachten Projektionsebene vorstellen. Zum Verlauf der Domänengrenze vgl. die TEM-Abbildung 4.16.a.

Wird eine der zwei übrigen Richtungen vom Typ $\langle 110 \rangle$, nämlich $[101]$ oder $[10\bar{1}]$, zur antiferroelektrischen a -Achse, liegt eine von $(120)_o$ abweichende Schichtorientierung vor, nämlich die $(001)_o$ -Orientierung. Tatsächlich beobachtet man diese Orientierung in dicken PZO-Schichten [86]. Auch hier ist diese Beobachtung gemacht worden. Wenn eine Probe mit einer dickeren Schicht auf SRO/(001)STO hergestellt wird (ab ca. 260 nm Dicke), wächst die Schicht zwar auch in der $(120)_o$ -Orientierung, doch dazu kommen noch pyramidenförmige Schichtbereiche, meist nahe der Oberfläche, die eine $(001)_o$ -Orientierung aufweisen. Diese kann man mit XRD-Messungen detektieren (Abbildung 4.13). Neben den PZO-Peaks der Typen $(120)_o$ bis $(480)_o$ ist der $(008)_o$ -Peak des PZO gut zu erkennen, da der Unterschied zwischen den 2θ -Werten für $(120)_o$ und $(002)_o$ in der 4. Ordnung schon mehr als $1,5^\circ$ beträgt. Dadurch lassen sich die $(480)_o$ - und $(008)_o$ -Peaks sehr gut voneinander unterscheiden.

Mit Hilfe der Röntgenbeugung lassen sich auch die Gitterkonstanten der PZO-Schichten bestimmen. Aus den gemessenen 2θ -Werten bzw. aus entsprechenden Ω -

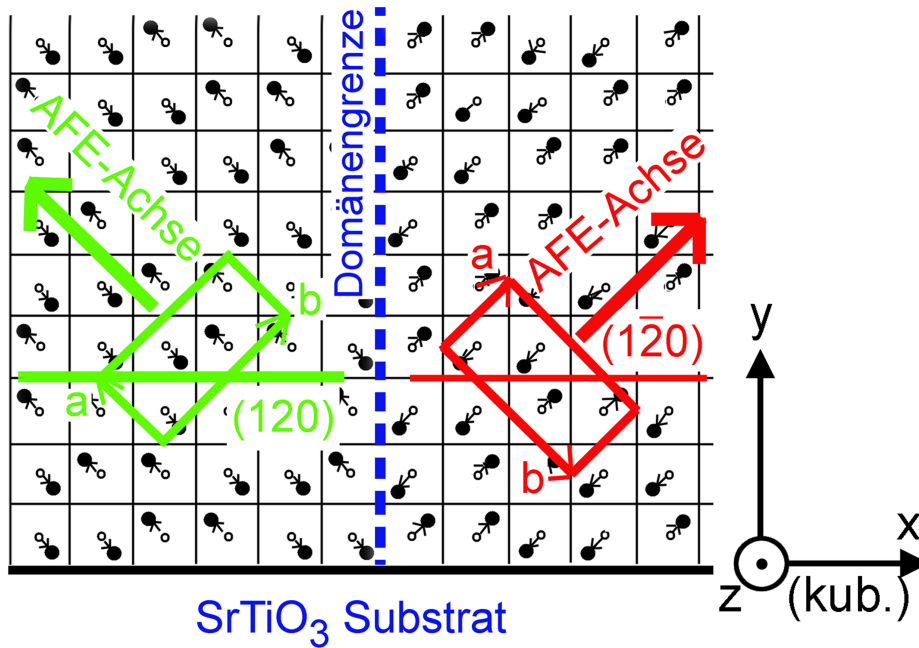


Abbildung 4.12: Schema der Orientierung der orthorhombischen PZO-Einheitszelle (grün, rot) der antiferroelektrischen Phase nach dem Phasenübergang aus der kubischen Phase (schwarz). Zwei von vier azimuthalen $(120)_o$ -Domänen sind dargestellt.

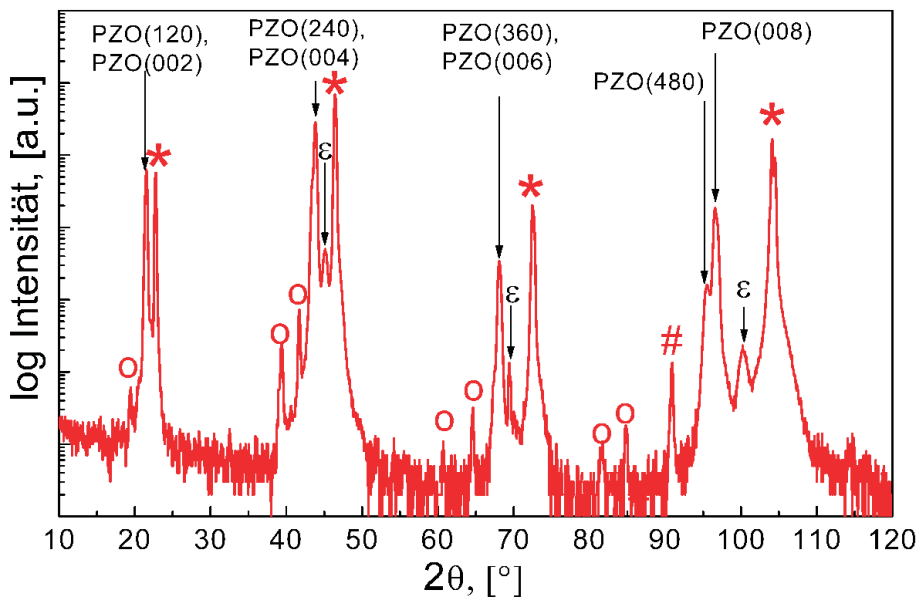


Abbildung 4.13: θ - 2θ -Messung an einer ca. 400 nm dicken PZO-Schicht auf SRO/(001)STO. Mit "o" und "#" sind K_β - bzw. W_L -Linien gekennzeichnet. Mit " ϵ " und "*" sind $(h00)$ -Peaks von SRO bzw. STO gekennzeichnet, vgl. [136].

Scans werden über die Bragg-Gleichung (Formel 3.2, S. 29) die d -Werte berechnet. Anhand der Formel A.5 (S. 121) kann man daraus die Gitterparameter (a , b , c) der

orthorhombischen PZO-Schicht bestimmen. Die Abbildung 4.14 zeigt Ω -Scans von PZO-Peaks der 4. Ordnung für die $(120)_o$ - und $(002)_o$ -Orientierung. Die mit Hilfe von Formel 3.2 (Seite 29) bestimmten Gitterparameter lauten (unter der üblichen Annahme $b = 2 \cdot a$): $a_o = 5,875 \text{ \AA}$, $b_o = 11,75 \text{ \AA}$ und $c_o = 8,279 \text{ \AA}$. Mit Hilfe der Scherrer-

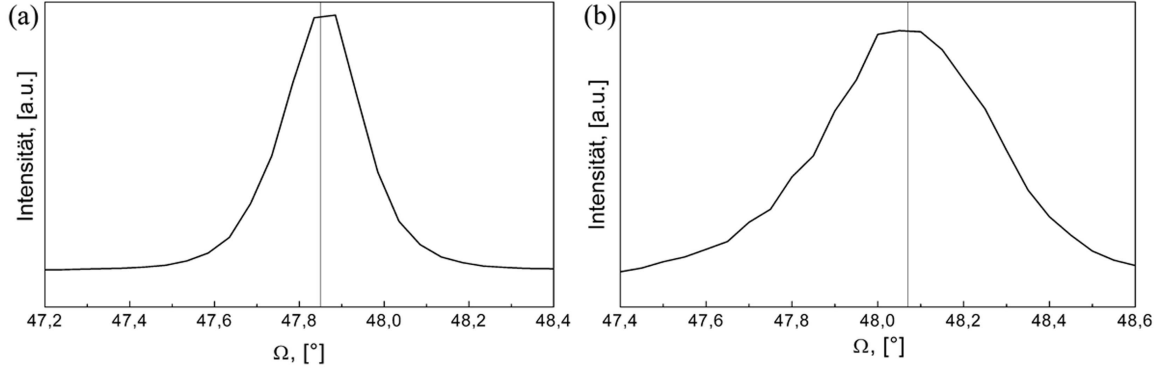


Abbildung 4.14: Ω -scans von zwei Peaks der 4. Ordnung: (a) $(480)_o$ mit $\Omega = 47,85^\circ$ und $\beta_{FWHM} = 0,22^\circ$, (b) $(008)_o$ mit $\Omega = 48,07^\circ$ und $\beta_{FWHM} = 0,47^\circ$.

Formel (Formel 3.3, S. 31) lassen sich qualitativ auch die Korngrößen bestimmen: ca. 55 nm für die $(120)_o$ - und ca. 25 nm für die $(001)_o$ -Orientierung, bestimmt aus den $(480)_o$ - bzw. $(008)_o$ -Peaks. Dies bestätigt qualitativ den Befund aus Abbildung 4.8.a, wonach die $(001)_o$ -Pyramiden kleinere Abmessungen haben als die $(120)_o$ -Bereiche. Dieser Befund wird auch durch TEM-Querschnitts-Abbildungen bestätigt, vgl. Abbildungen 4.19 und 4.20.a.

Die detaillierte Vermessung von Reflexen im reziproken Raum (RSM: Reciprocal Space Mapping) liefert Informationen zur kristallinen Qualität der Schichten. Eine Kombination aus Ω -Scan und θ - 2θ -Scan ermöglicht eine Vermessung des reziproken Raums. Durch gezielte Variation von Einfallswinkel Ω und Detektionswinkel 2θ lässt sich die Intensitätsverteilung mit hoher Auflösung abtasten. Die dabei entstehende zweidimensionale Abbildung des reziproken Raums bezeichnet man als RSM. Aus einer solchen Messung lassen sich Aufschlüsse bezüglich der Verspannung oder Relaxation der Schicht gewinnen. Abbildung 4.15 zeigt eine RSM-Messung um den $(331)_k$ -Reflex von STO an einer PZO-Schicht mit $(120)_o$ -Orientierung und mit kleinen $(001)_o$ -orientierten PZO-Partikeln an der Grenzfläche zur SRO-Elektrode (vgl. Abbildung 4.19). (Zur Entstehung der $(001)_o$ PZO-Partikel siehe unten). Die SRO-Schicht ist vollkommen verspannt und hat die Gitterkonstante des (001) STO-Substrats angenommen. Die Reflexe K_{α_1} und K_{α_2} vom STO-Substrat sind deutlich zu erkennen, ebenso von der SRO-Schicht, was für die gute Qualität der letzteren spricht. Die RSM-Messung zeigt außerdem noch zwei PZO-Peaks der $(120)_o$ - und $(001)_o$ -Orientierungen. Aus den Koordinaten Q_x und Q_y für die jeweilige Orientierung lassen sich erneut die Gitterkonstanten berechnen. Für die $(120)_o$ -Orientierung lauten die Gitterkonstanten:

$a_o = 5,875 \text{ \AA}$ und $c_o = 8,292 \text{ \AA}$, und für die $(001)_o$ -Orientierung: $a_o = 5,887 \text{ \AA}$ und $c_o = 8,238 \text{ \AA}$. Dabei wurde angenommen, dass $b_o = 2 \cdot a_o$ ist. Unter der Annahme, dass SRO pseudokubisch sei, wurde die Gitterkonstante ebenfalls für SRO bestimmt: $a_{pk} = 3,905 \text{ \AA}$. Verglichen mit der Gitterkonstante von STO ($a_k = 3,901 \text{ \AA}$) ist somit die SRO-Schicht fast vollkommen verspannt. Dagegen ist die PZO-Schicht vollkommen relaxiert. Mithin ist zu erwarten, dass gitterfehlpassungs-ausgleichende Defekte nicht an der STO/SRO-Grenzfläche, wohl aber an der SRO/PZO-Grenzfläche vorhanden sind.

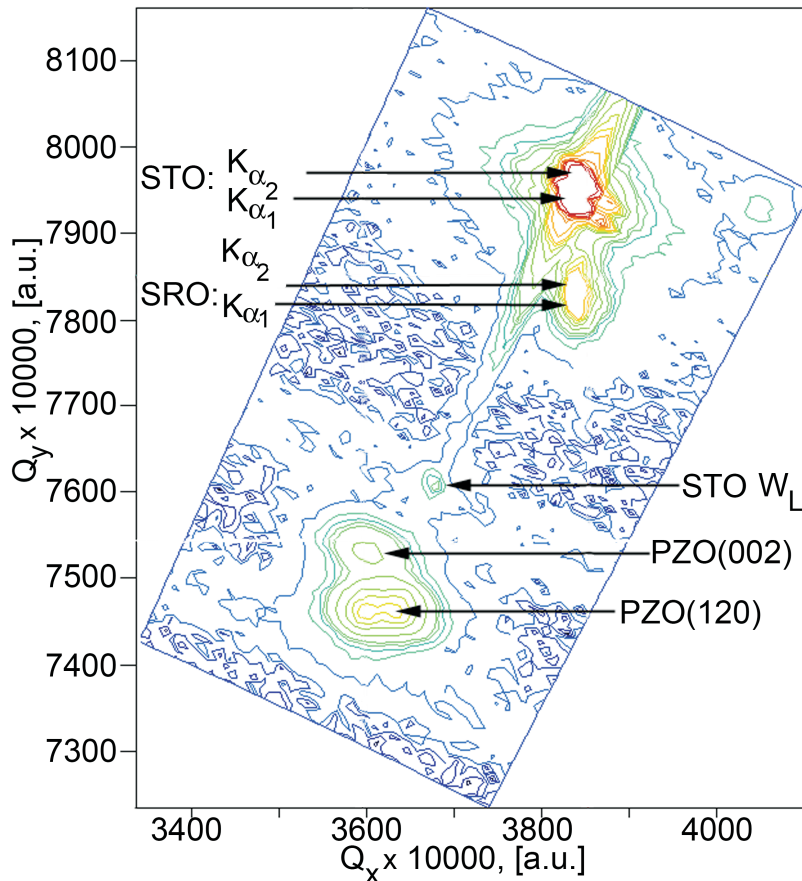


Abbildung 4.15: RSM-Aufnahme um den $(331)_k$ -Reflex von STO an einer PZO-Schicht. Die Q_x und Q_y sind die x - und y -Komponenten des Vektors im reziproken Raum.

Transmissionselektronenmikroskopie an PZO-Schichten

Die mittels Polfiguren indirekt nachgewiesenen azimuthalen Domänen wurden auch direkt mit Hilfe der TEM abgebildet (Abbildung 4.16.a). Die $(010)_o$ -Ebenen (mit $d_{010} = 11,8 \text{ \AA}$ und markiert mit weißen Linien) sind im Original-Negativ gut sichtbar und befinden sich unter 45° zur Substratoberfläche. Die entgegengesetzte Neigung dieser Ebene im linken und rechten Bereich der Abbildung korrespondiert unmittelbar zu

den in Abbildung 4.12 gezeigten Orientierungen der Elementarzellen in den zwei azimuthalen Domänen. Die Elektronen-Feinbereichsbeugung (Abbildung 4.16.b) bestätigt die $(120)_o$ -Orientierung von PZO auf SRO/(001)STO. Alle in dieser Arbeit gezeigten Beugungsbilder wurden nach den Regeln ausgewertet, die kurz im Anhang A.2 (s. Seite 120) skizziert sind. Die c -Achse der PZO-Einheitszelle liegt in der Schichtebene ("in-plane"), d.h. die $(001)_o$ -Ebenen liegen senkrecht zur Oberfläche des Substrats und die $(120)_o$ -Ebenen liegen parallel zur Oberfläche (vgl. Abbildung 4.12). Die aus den RSM-Untersuchungen abgeleitete Erwartung von gitterfehlpasungs-ausgleichenden Defekten an der SRO/PZO-Grenzfläche wird durch Abbildung 4.16.a bestätigt.

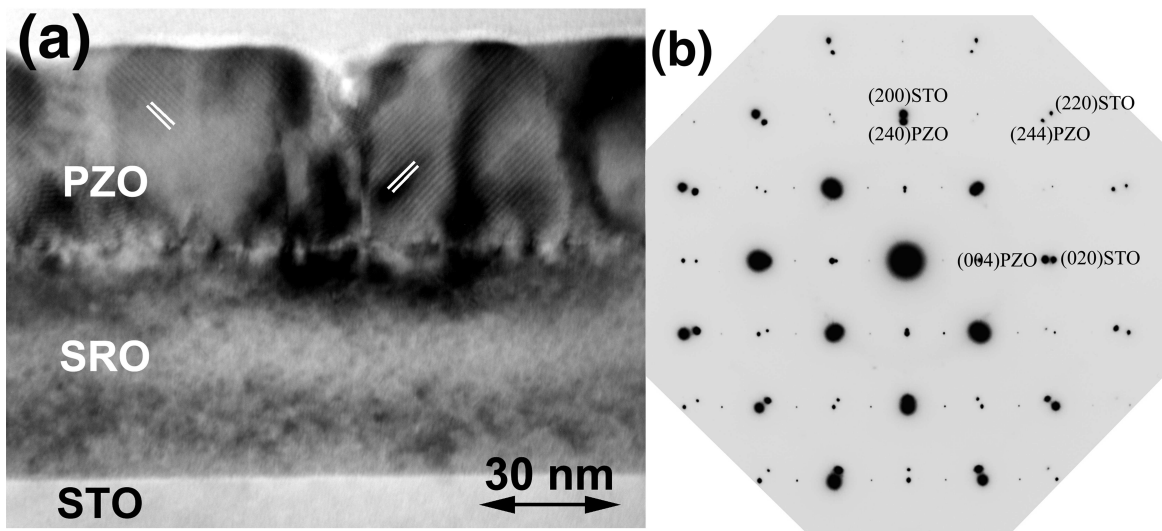


Abbildung 4.16: (a) Hellfeld-TEM-Aufnahme von PZO auf SRO/(001)STO. Die Grenzfläche SRO/STO zeigt keine Defekte, während die Grenzfläche SRO/PZO einen Kontrast aufgrund von Misfit-Versetzungen zeigt, die wegen der Gitterfehlpassung entstehen. Die weißen Markierungen zeigen die $(010)_o$ -Ebenen in beiden $(120)_o$ -Domänen; (b) SAED (Zonenachse $[\bar{2}10]$) von PZO/SRO/(001)STO, vgl. [136].

Abbildung 4.17 zeigt ein Dunkelfeld-TEM-Bild, aufgenommen in dem $[120]_o$ -Reflex, mit 90° - und 60° -Domänengrenzen in der PZO-Schicht. Die 90° -Domänengrenzen (siehe die hochauflösende TEM-Aufnahme im Einsatz) trennen zwei azimuthal orientierte $(120)_o$ -Domänen, die gegeneinander um 180° um die Probennormale verdreht sind. Wenn zwei Domänen um 90° oder 270° zueinander gedreht sind, entstehen dabei 60° -Domänengrenzen, da der Winkel zwischen den Richtungen $[110]_k$ und $[10\bar{1}]_k$ 60° beträgt. Die 60° -Domänengrenzen wurden zuerst optisch in PZO-Kristallen untersucht [137], dann mit TEM von Tanaka *et al.* [138].

Alle PZO-Schichten, die auf SRO/(001)STO hergestellt wurden, weisen kleine Partikel (ca. $5 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$) direkt an der PZO/SRO-Grenzfläche auf. In TEM-Aufnahmen mittlerer Vergrößerung zeichnen sie sich als Moiré-Kontraste ab. Die systematische Untersuchung hat gezeigt, dass diese Präsenz der Partikel nicht von der Laser-Energiedichte oder vom Sauerstoffdruck abhängig ist (Abbildung 4.18): durch Erhöhen des

Sauerstoffdrucks (Abbildung 4.18.b) oder Erhöhen der Laser-Energiedichte (Abbildung 4.18.c) lassen sich die Partikel nicht vermeiden.

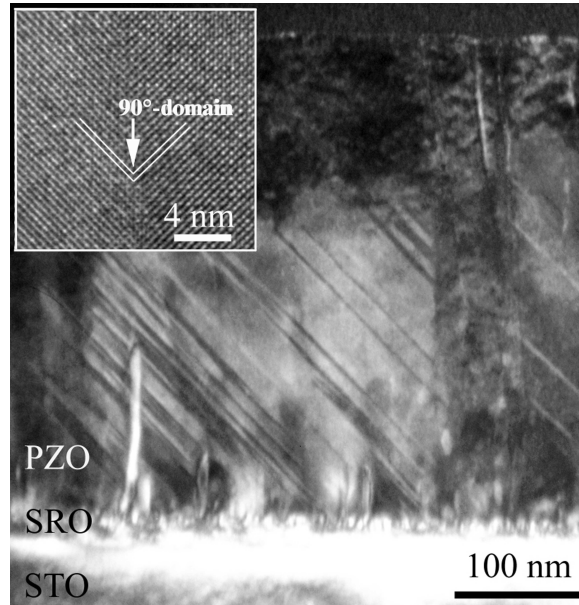


Abbildung 4.17: Dunkelfeld-TEM-Abbildung einer PZO-Schicht. Die Streifen unter 45° zur Schicht sind 60°-Domänen. Vertikale Streifen sind 90°-Domänen. Einsatz: HRTEM-Abbildung einer 90°-Domänenengrenze.

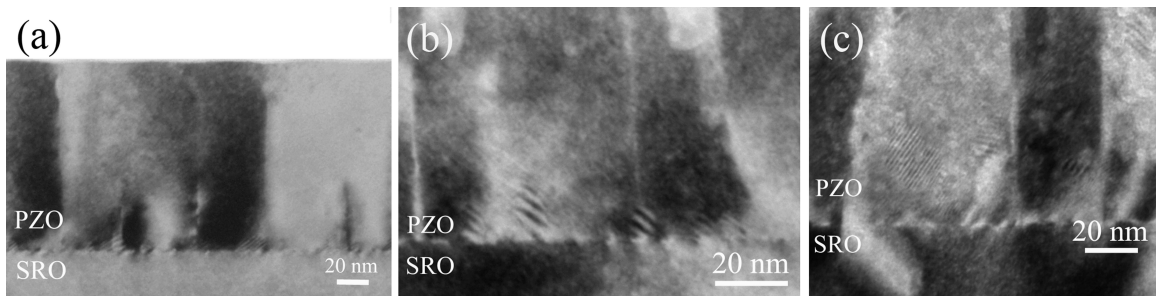


Abbildung 4.18: TEM-Aufnahmen der Grenzfläche zwischen PZO und SRO mit kleinen Partikeln in PZO-Schichten, die mit folgenden Parametern hergestellt wurden: (a) 575 °C, 2 Hz, 0,1 mbar und 1,1 J/cm²; (b) 575 °C, 2 Hz, 0,3 mbar und 1,1 J/cm²; (c) 575 °C, 2 Hz, 0,3 mbar, 1,4 J/cm².

Eine ausführliche Untersuchung der (001)_o-Partikel erfolgte mit Hilfe der hochauflösendem TEM (HRTEM). Abbildung 4.19 zeigt eine HRTEM-Abbildung eines Partikels in der Nähe der Grenzfläche zwischen PZO und SRO. Die schnelle Fourier-Analyse (FFT) des Gitterkontrasts des Partikels offenbarte, dass es zwar aus PZO besteht, aber eine andere Orientierung besitzt als die (120)_o-orientierte restliche Schicht, und zwar ist es (001)_o-orientiert (s. Schema der Abbildung 4.19). Dies bedeutet, dass die antiferroelektrische Achse in diesen Partikeln in der Substratebene liegt, d.h. sie

entsteht parallel zur $[101]_k$ - oder zur $[10\bar{1}]_k$ -Richtung der paraelektrischen Phase (vgl. Abbildung 4.12 rechts unten). Mit anderen Worten, diese Partikel haben die gleiche Orientierung wie die Pyramiden in den dickeren PZO-Schichten.

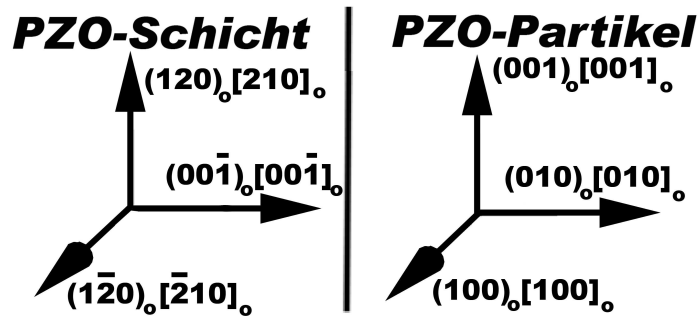
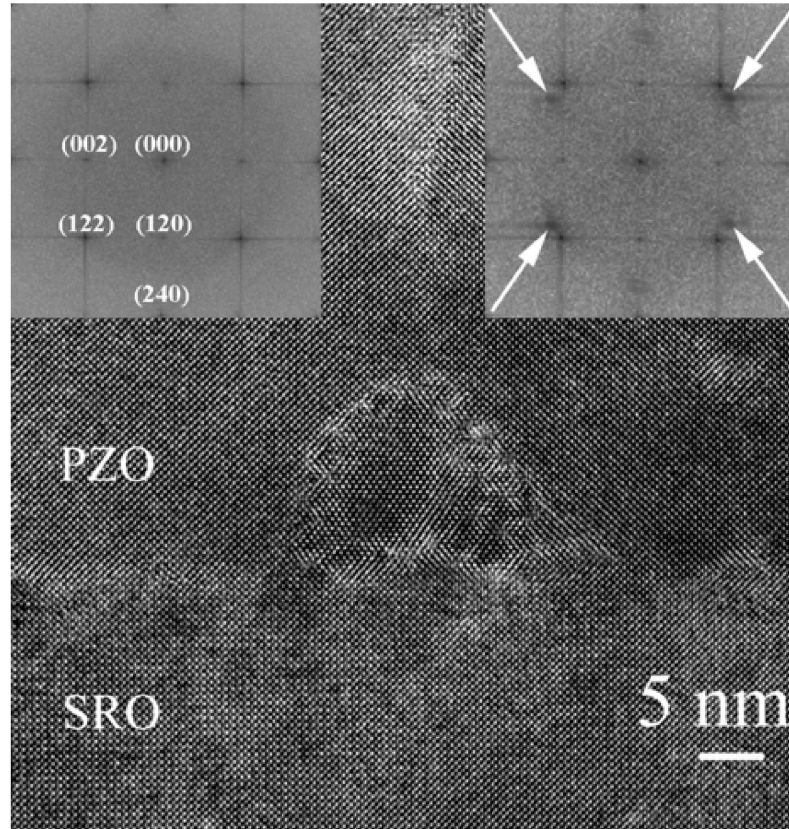


Abbildung 4.19: HRTEM-Aufnahme eines Partikels in der PZO-Schicht in der Nähe der PZO/SRO-Grenzfläche. Einsatz: FFT-Analyse der PZO-Schicht (links) und eines Schichtbereiches mit PZO-Partikel (rechts). Die Analyse zeigt, dass das Partikel $(001)_o$ -orientiert ist, obwohl es sich in einer $(120)_o$ -orientierten Schicht befindet (die Pfeile deuten auf die Reflexe des PZO-Partikels hin). Das Schema unten zeigt die Orientierungsbeziehungen der PZO-Schicht und eines PZO-Partikels, vgl. [136].

Auch aus den Elektronenbeugungsbildern lassen sich die Gitterparameter bestimmen. Dafür misst man den Abstand des (000) -Reflexes zu dem jeweiligen (hkl) -Reflex. Anhand der Formel A.1 (Abschnitt A.2, S. 120) wird der d_{hkl} -Wert bestimmt, der in ei-

ne der Formeln aus dem Anhang A.3 (S. 121) eingesetzt wird, um die Gitterparameter zu bestimmen. Die aus dem Beugungsbild der Abbildung 4.16.b errechneten Gitterparameter sind (Annahme $b_o = 2 \cdot a_o$): $a_o = 5,882 \text{ \AA}$, $b_o = 11,76 \text{ \AA}$ und $c_o = 8,239 \text{ \AA}$. Die Abweichungen von den theoretischen Werten sind gering.

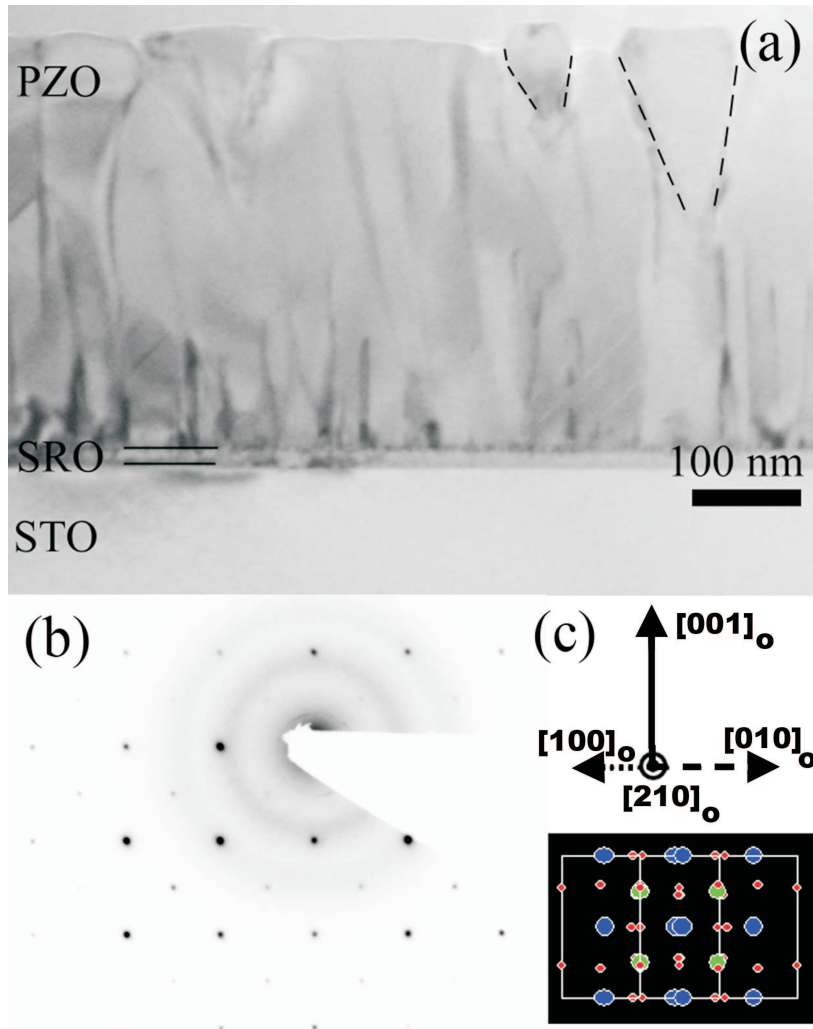


Abbildung 4.20: (a) TEM-Querschnitts-Aufnahme einer 390 nm dicken PZO-Schicht auf SRO/(001)STO. Zwei von drei pyramidenförmigen Bereichen sind mit gestrichelten Linien markiert; (b) SAED von zwei Pyramiden; (c) Schematische Darstellung der Orientierung einer Pyramide und der entsprechenden Einheitszelle, gesehen parallel zur c -Achse.

Alle bis hierher mit der TEM untersuchten PZO-Schichten haben Dicken unterhalb der kritischen Dicke von ca. 260 nm. Die Abbildung 4.20.a zeigt eine Hellfeld-TEM-Aufnahme einer 390 nm dicken PZO-Schicht, die auf SRO/(001)STO hergestellt wurde. Die Orientierung der nahe der Oberfläche entstandenen pyramidenförmigen Bereiche (auf der Abbildung sind zwei markiert) wurde mit der SAED untersucht, indem die Feinbereichsblende so positioniert wurde, dass sie die Schicht mit zwei pyramidenförmigen Bereichen anschneidet (Abbildung 4.20.b). Dabei wurde festgestellt, dass die Pyramiden $(001)_o$ -orientiert sind, was mit dem Befund von Moret *et al.* [86]

übereinstimmt. Man beachte, dass die pyramidenförmigen Bereiche aus der sonstigen Schichtoberflächen um bis zu 25 nm herausragen, was den AFM-Befund aus Abbildung 4.8.a (s. Seite 43) bestätigt.

Eigenschaften

Um die makroskopischen Eigenschaften der hergestellten PbZrO_3 -Schichten zu untersuchen, wurden elektrische Messungen durchgeführt. Abbildung 4.21.a zeigt eine P-V-Hysteresekurve (rot) und eine entsprechende I-V-Umschaltkurve (blau) einer ca. 390 nm dicken PZO-Schicht. Die P-V-Kurve zeigt den für Antiferroelektrika typischen Verlauf, nämlich eine doppelte Hystereseschleife. Die Hysteresekurve besitzt im Vergleich zu Literaturwerten eine nahezu quadratische Form, und der Polarisationswert bei Null-Spannung ist nahezu gleich Null. Die I-V-Kurve hat vier Umschaltpeaks: Jeweils zwei von diesen gehören zur oberen bzw. zur unteren ferroelektrischen Hysteresekurve. Die C-V-Kurve (Abbildung 4.21.b) hat vier ausgeprägte Umschaltpeaks, die den beiden Hystereseseiten entsprechen (zu den beiden schwächeren Peaks nahe $V = 0$ siehe unten).

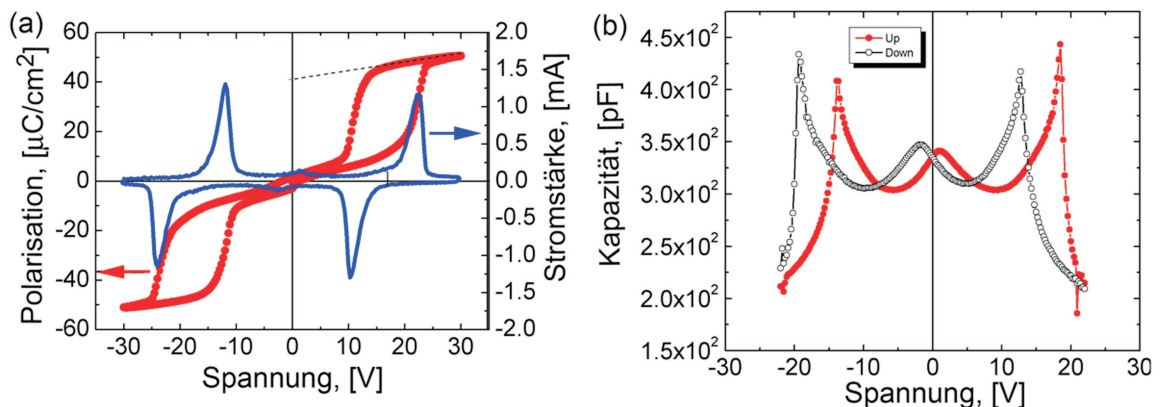


Abbildung 4.21: (a) P-V-Hysteresekurve (rot) und entsprechende I-V-Umschaltkurve (blau) und (b) C-V-Kurve einer PZO-Schicht.

Obwohl die PZO-Schichten vier $(120)_o$ -Domänen besitzen (s. Abschnitt 4.2.1, Seite 42), werden die makroskopischen Eigenschaften nicht beeinflusst, da alle vier Varianten eine gleich große senkrechte Polarisationskomponente haben. Als Resultat liegt die AFE-Achse jeder Domäne unter 45° zur Substratoberfläche. Der Polarisationswert ungleich Null bei Null-Spannung in der roten Kurve in Abbildung 4.21. resultiert aus einer kleinen ferroelektrischen Schleife mit der Remanentpolarisation von ca. $1,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Dieses ferroelektrische Verhalten ist sogar besser in der C-V-Kurve zu sehen, wo es Anlass zu den beiden schwächeren Peaks nahe $V = 0$ gibt. Diese kleine ferroelektrische Komponente in den PZO-Schichten ist gesondert untersucht worden und wird im Abschnitt 4.2.6 (siehe Seite 63) diskutiert. Die Sättigungspolarisation

P_s für die $(120)_o$ -orientierten PZO-Schichten beträgt $41 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, und das kritische elektrische Feld E_k ist $445 \text{ kV}/\text{cm}$.

4.2.2 $(001)_o$ -orientierte PZO-Schichten

Um eine weitere Orientierung der PZO-Schichten zu erhalten, wurde BaPbO_3 als untere Elektrode ausgewählt. Die hierbei angestellten Überlegungen und die Ursachen der Entstehung verschieden orientierter PZO-Schichten werden im Abschnitt 4.2.4 (siehe Seite 61) erläutert. Um Interdiffusions- oder Reaktionsvorgänge zwischen dem Substrat und der BPO-Elektrode zu vermeiden, wurde BaZrO_3 als Puffer-Schicht dazwischen gezogen, wie schon früher erwähnt wurde.

Depositionsparameter

Die PZO-Schichten wurden *in-situ*, d.h. unmittelbar nach der Abscheidung der BZO- und BPO-Schichten auf $(001)\text{STO}$ - oder $(001)\text{MgO}$ -Substraten hergestellt. Die Morphologie der Schichten wurde mittels AFM untersucht, um eine Information über die Struktur zu gewinnen. Ist der RMS-Wert hoch, hat die Schicht Säulenwachstum; ist der RMS-Wert dagegen klein, wächst die Schicht sehr wahrscheinlich in einem Layer-by-layer-Modus. Nach der Optimierung der Depositionsparameter für PZO auf BPO/BZO wurden PZO-Schichten erhalten, die in einem Layer-by-layer-Modus gewachsen sind und kleine RMS-Werte aufweisen, wie Abbildung 4.22.c zeigt. Die RMS-Werte sind wie folgt: $0,44 \text{ nm}$, $0,54 \text{ nm}$ und $0,49 \text{ nm}$ für BZO, BPO bzw. PZO.

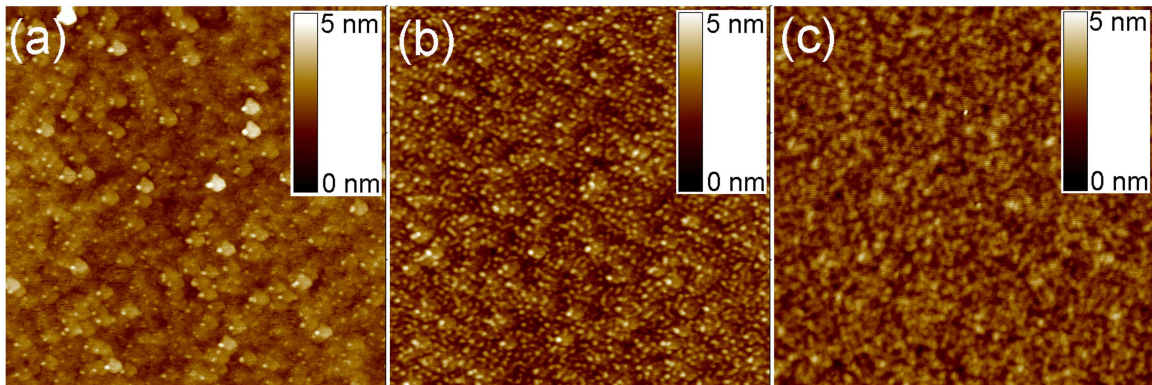


Abbildung 4.22: AFM-Aufnahmen ($3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$) von (a) BaZrO_3 auf STO ; (b) BaPbO_3 auf BZO/STO ; (c) PbZrO_3 auf $\text{BPO}/\text{BZO}/\text{STO}$.

Struktur

Abbildung 4.23 zeigt einen θ - 2θ -Scan einer ca. 60 nm dicken PZO-Schicht, die auf $\text{BPO}/\text{BZO}/(001)\text{STO}$ hergestellt wurde. Die Puffer-Schicht und die untere Elektrode

sind $(100)_k$ -orientiert. Die PZO-Schicht wächst dagegen $(001)_o$ -orientiert, d.h. die c -Achse liegt senkrecht zur Filmoberfläche, wobei die a - und b -Achsen in der Filmebene liegen. Somit ist die im Abschnitt 4.2.4 näher begründete Erwartung einer von $(120)_o$ abweichenden PZO-Orientierung auf BPO tatsächlich eingetreten.

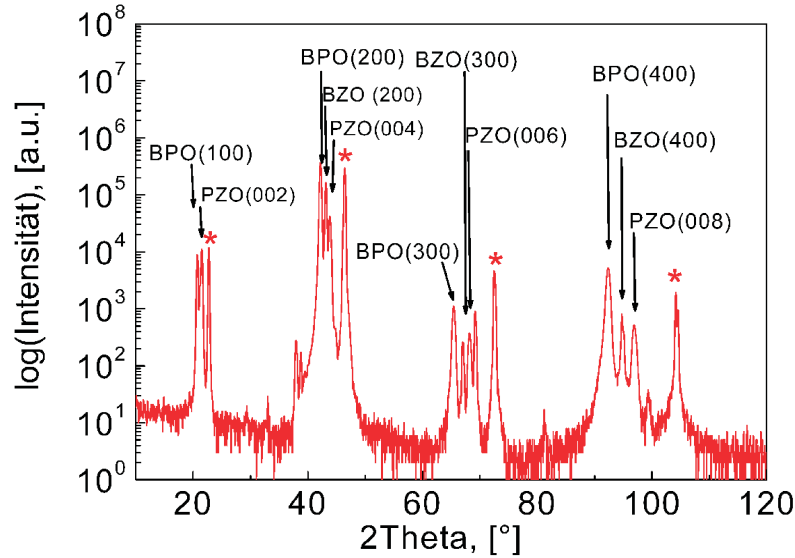


Abbildung 4.23: θ - 2θ -Scan einer ca. 60 nm dicken PZO-Schicht auf BPO/BZO/STO. Die Peaks vom Substrat (STO) sind mit Sternen markiert.

Anhand eines Ω -Scans um die Peaks 4. Ordnung wurden die Gitterparameter bestimmt: $a_k = 4,266 \text{ \AA}$ für BPO, $a_k = 4,104 \text{ \AA}$ für BZO und $c_{pk} = 4,116 \text{ \AA}$ für PZO. Die Orientierungsbeziehung lautet:

$$(001)_o\text{PZO} \parallel (001)\text{STO}; [100]_o\text{PZO} \parallel \langle 110 \rangle \text{STO}, \quad (4.2)$$

wobei $\langle 110 \rangle$ die zwei Richtungen $[110]$ und $[1\bar{1}0]$ in der (001) Ebene des STO-Substrats bezeichnet. Die Abbildung 4.24 zeigt eine RSM-Messung um den $(331)_k$ -Reflex des STO-Substrats an einer $(001)_o$ -orientierten PZO-Schicht auf BPO/BZO. Die Reflexe $K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$ des STO-Substrats sind deutlich zu erkennen. Aus den Koordinaten Q_x und Q_y der jeweiligen Reflexe lassen sich die Gitterkonstanten bestimmen (unter der Annahme, dass für PZO $b_o = 2 \cdot a_o$ gilt). Für BZO: $a_k = 4,167 \text{ \AA}$ und $c_k = 4,196 \text{ \AA}$. Für BPO: $a_k = 4,297 \text{ \AA}$ und $c_k = 4,285 \text{ \AA}$. Und für PZO: $a_o = 5,872 \text{ \AA}$ und $c_o = 8,23 \text{ \AA}$. Nach dem Vergleich mit den Tabellenwerten kann man sagen, dass die In-plane-Gitterkonstante von BZO ein wenig gestaucht ist (um 0,76 %), um sich mehr an die Gitterkonstante des STO-Substrats anzupassen. Da die PZO-Schichtdicke größer als die kritische Dicke für die Spannungsrelaxation ist, hat PZO fast die Tabellenwerte der Bulk-Gitterkonstanten (mit 0,14 % und 0,02 % Abweichungen für a bzw. c). Dies deutet darauf hin, dass die PZO-Schicht auf BPO/BZO/STO vollkommen relaxiert ist.

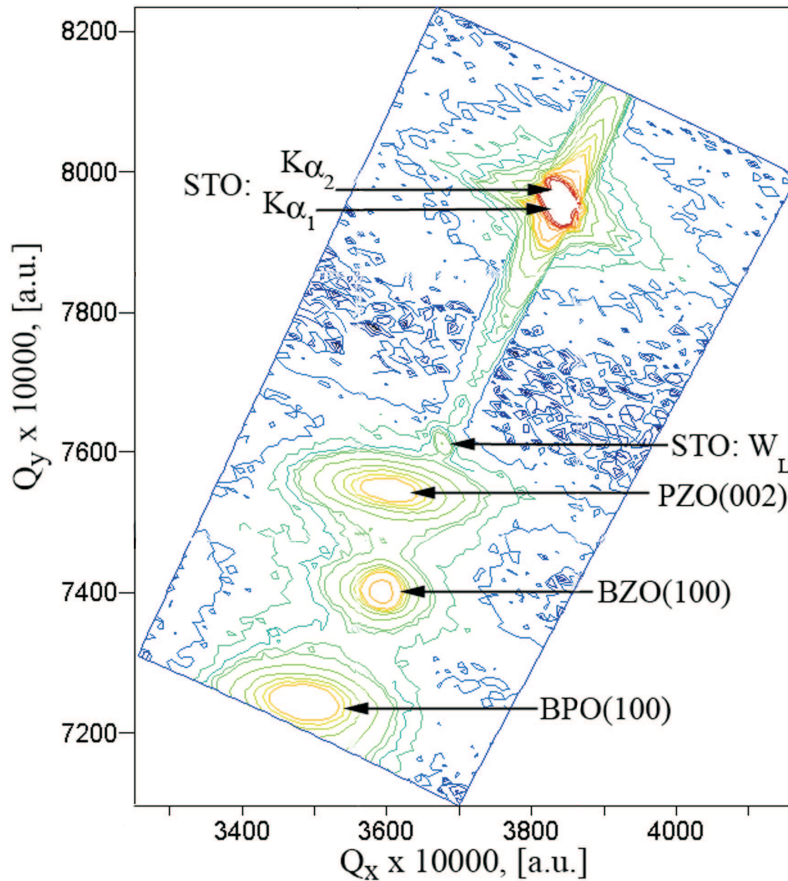


Abbildung 4.24: RSM-Aufnahme um den $(331)_k$ -Reflex von STO an einer PZO-Schicht auf BPO/BZO. Die Q_x und Q_y sind die x - und y -Komponenten des Vektors im reziproken Raum.

Ein θ - 2θ -Scan der PZO-Schicht auf BPO/BZO/MgO ist in der Abbildung 4.25.a dargestellt. Die BZO- und BPO-Schichten sind $(100)_k$ -orientiert, und die PZO-Schicht ist $(001)_o$ -orientiert. Die BaZrO_3 - und PbZrO_3 -Peaks der 1. Ordnung (Tabellenwerte $2\theta = 21,180^\circ$ bzw. $21,605^\circ$) überlappen sich so, dass ein gemeinsamer Peak bei $21,43^\circ$ entsteht. Der BPO-Peak ist nur als kleine Schulter links zu sehen. Da die 2θ -Werte von MgO und BZO der 2. und 4. Ordnung nah zueinander liegen (Tabellenwerte $2\theta_{\text{MgO}} = 42,826^\circ$ und $2\theta_{\text{BZO}} = 43,131^\circ$ bzw. $2\theta_{\text{MgO}} = 93,802^\circ$ und $2\theta_{\text{BZO}} = 94,637^\circ$), überlappen sie sich zu jeweils einem Peak bei $42,83^\circ$ bzw. bei $93,91^\circ$. Nur bei der 3. Ordnung sind alle Peaks sichtbar. Die Abbildung 4.25.b zeigt einen 2θ - Ω -Scan um die Peaks dritter Ordnung. Der linke Peak kommt von BPO(300), der rechte von PZO(006)_o, der Peak in der Mitte von BZO(300).

Abbildung 4.26.a zeigt ein TEM-Querschnittsbild einer PZO-Schicht (ca. 200 nm Dicke) auf der unteren Elektrode BPO (ca. 175 nm dick) und auf einer Puffer-Schicht BZO (ca. 100 nm dick). Die BZO-Schicht weist vertikale Defekte (möglicherweise durchstoßende Versetzungen) auf. Das gepunktete Muster in der BPO-Schicht geht

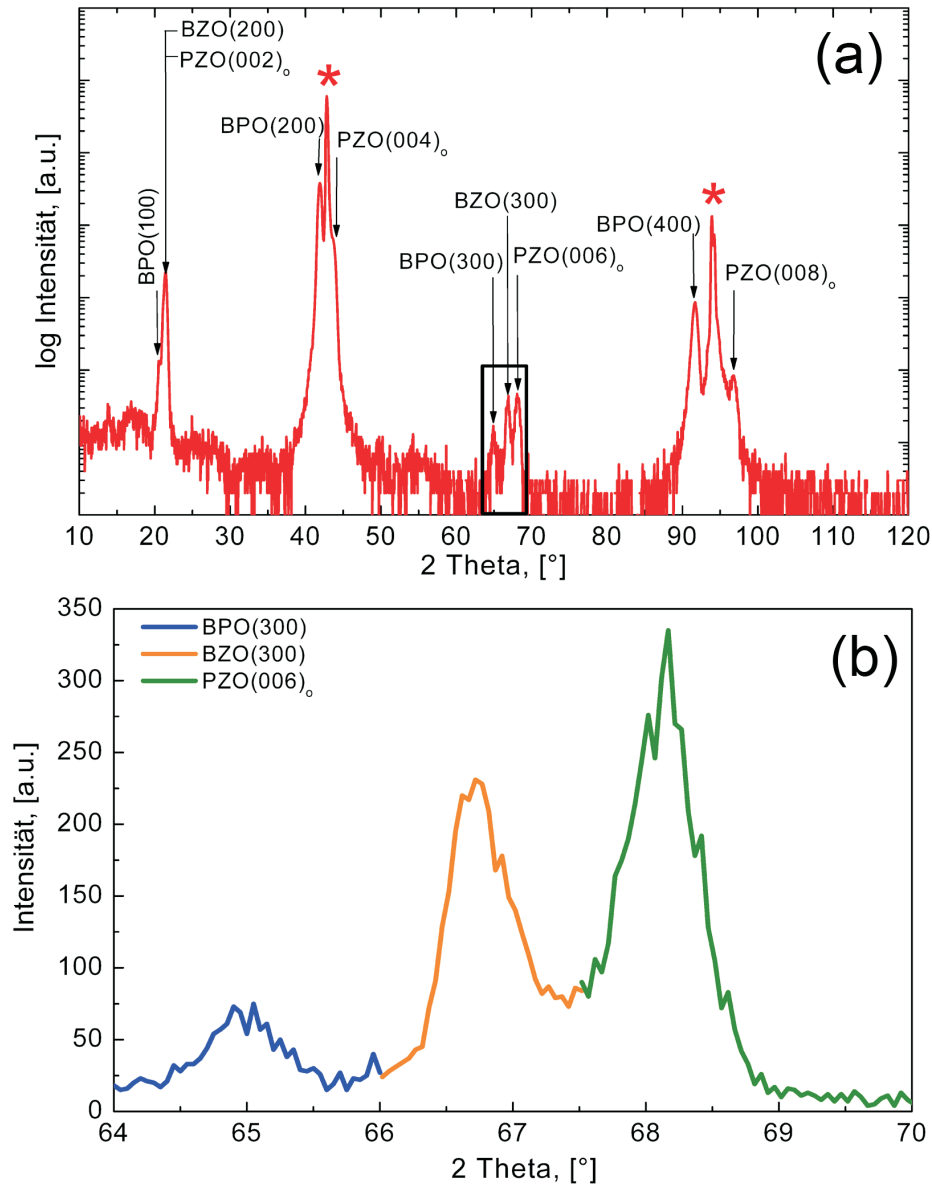


Abbildung 4.25: XRD einer PZO-Schicht auf BPO/BZO/MgO: (a) θ - 2θ -Scan; die (200)-Reflexe vom MgO-Substrat sind mit Sternen markiert. Mit einem Rechteck ist der Bereich gekennzeichnet, von dem ein zusätzlicher (b) 2θ - Ω -Scan aufgenommen wurde, damit man besser die drei Peaks (BZO, BPO und PZO) sehen kann.

wahrscheinlich auf die Schädigung durch das Ionen-Strahl-Abdünnen der Probe für die TEM-Untersuchungen zurück, oder eventuell auf eine Schädigung während der Untersuchung der Probe im TEM.

Die selektive Beugung nur an der PZO-Schicht (Abbildung 4.26.b) bestätigt die $(001)_o$ -Orientierung der PZO-Schicht auf BPO/BZO/STO. Die $(001)_o$ -Ebenen liegen parallel zur Schichtebene und die c -Achse senkrecht dazu. Die 120_o -Ebenen liegen dagegen senkrecht zur Oberfläche, so dass die a - und b -Achsen in-plane liegen. Die

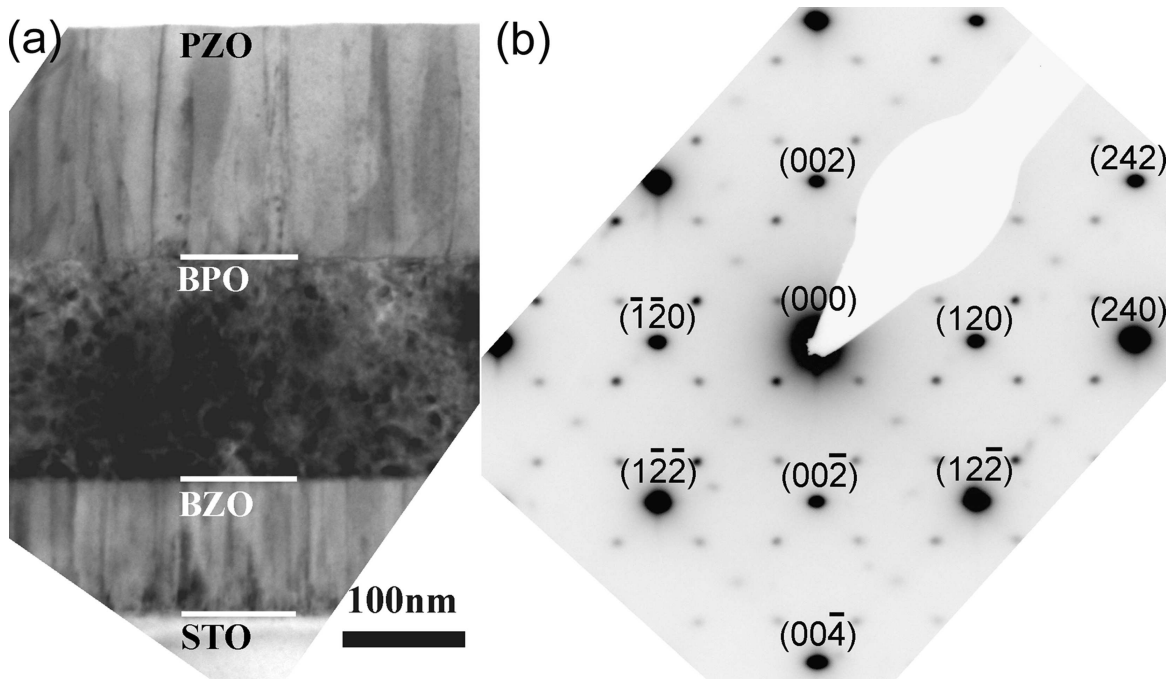


Abbildung 4.26: (a) TEM-Aufnahme einer PZO/BPO/BZO/STO-Probe; (b) SAED (Zonenachse $[\bar{2}10]$) nur von der PZO-Schicht.

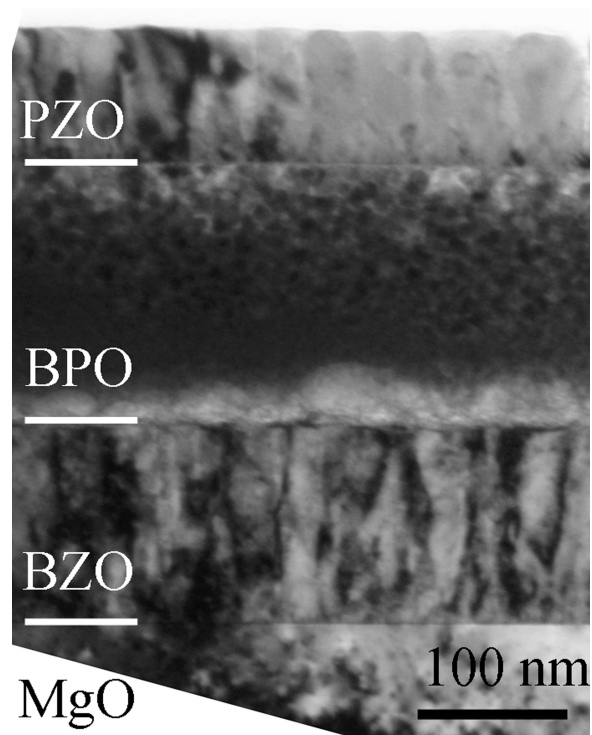


Abbildung 4.27: TEM-Aufnahme einer PZO/BPO/BZO/MgO-Probe.

aus SAED-Aufnahmen bestimmten Gitterparameter von PZO lauten: $a_o = 5,894 \text{ \AA}$, $b_o = 11,78 \text{ \AA}$ und $c_o = 8,30 \text{ \AA}$. Die Werte sind in guter Übereinstimmung mit den Tabellenwerten (Abweichungen von 0,17 % und 0,84 % für a bzw. c), was für die Relaxation der PZO-Schicht spricht, wie schon in den RSM-Messungen gezeigt wurde.

Eine TEM-Aufnahme einer ca. 90 nm dicken PZO-Schicht auf BPO/BZO/MgO ist in der Abbildung 4.27 zu sehen. Die 130 nm dicke BZO-Schicht zeigt wiederum vertikale Defekte, während die 180 nm dicke BPO-Schicht wieder ein gepunktetes Muster, wahrscheinlich aufgrund von Ionen-Strahl-Schäden, besitzt.

Eigenschaften

Da die antiferroelektrische Achse von $(001)_o$ -orientierten PZO-Schichten in der Schichtoberfläche liegt, hat sie keine senkrechte Komponente. Dennoch wurde die Doppelhystereseschleife während der makroskopischen und mikroskopischen Messungen aufgezeichnet (Abbildung 4.28).

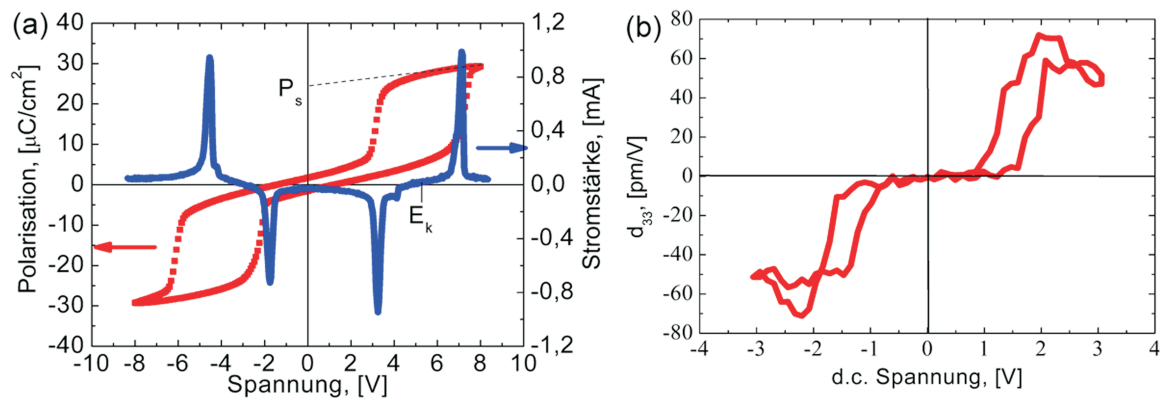


Abbildung 4.28: (a) P-V-Hysteresekurve (rot) und entsprechende I-V-Umschaltkurve (blau) und (b) eine antiferroelektrische lokale PFM-Hysteresekurve einer PZO/BPO/BZO/STO-Probe.

Die Erklärung ist wie folgt. Mit dem Anlegen des elektrischen Feldes findet ein struktureller Phasenübergang statt [2]: Wenn der Wert des elektrischen Feldes einen kritischen Wert überschreitet, geht die Struktur von antiferroelektrischem, orthorhombischen PZO in die rhomboedrische Symmetrie der ferroelektrischen Phase über; dabei kommt die ferroelektrische Achse parallel zur $[111]_{rh}$ -Richtung [43] zu liegen. Diese Richtung ist unter ca. 35° zur Substratoberfläche. Somit hat die ferroelektrische Achse eine senkrechte Komponente, die zur Entstehung der Doppelhystereseschleife führt. Die Werte der Sättigungspolarisation P_s und des kritischen Feldes E_k sind: $24 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ bzw. $500 \text{ kV}/\text{cm}$. Die Ursache des Unterschiedes der Werte von P_s und E_k für verschieden orientierte PZO-Schichten ist noch nicht klar und benötigt noch weitere Untersuchungen. Eine mögliche Erklärung wäre der Einfluss von solchen Defekten

oder Spannungen, die aufgrund der unterschiedlichen Gitterkonstanten der unteren Elektroden entstehen. Dabei muss auch der bekannte Einfluss von elastischen Spannungen auf den AFE-FE-Phasenübergang beachtet werden [89].

4.2.3 Übergitter-Reflexe in der Elektronenbeugung von PZO-Schichten

Wenn man ein selektives Elektronen-Beugungsbild von nur einer $(120)_o$ -Domäne aufnimmt, erhält man Abbildung 4.29.a. Die Indizierung erfolgte nach der pseudokubischen Symmetrie von PZO. Da in antiferroelektrischem PZO die Blei-Ionen entlang der $[110]_{pk}$ -Richtung verschoben sind, vergrößert sich am Phasenübergang PE-AFE das Volumen der Elementarzelle um den Faktor 8. Daher gilt $d(010)_o = 4 \cdot d(110)_k$. Dies führt zur Entstehung von $\frac{1}{4}\{110\}$ -Übergitter-Reflexen (rote Pfeile in der Abbildung 4.29.a). Nimmt man ein Beugungsbild nahe einer 90° -Domänenwand auf, so entstehen zwei Gruppen von $\frac{1}{4}\{110\}$ -Übergitter-Reflexen (Abbildung 4.29.b, mit roten und blauen Pfeilen markiert), die senkrecht zueinander verlaufen. Solche $\frac{1}{4}\{110\}$ -Übergitter-Reflexe wurden schon in PZO und antiferroelektrischem PZT beobachtet, und zwar in den Arbeiten von Viehland [139], Woodward *et al.* [20] und Menguy *et al.* [140].

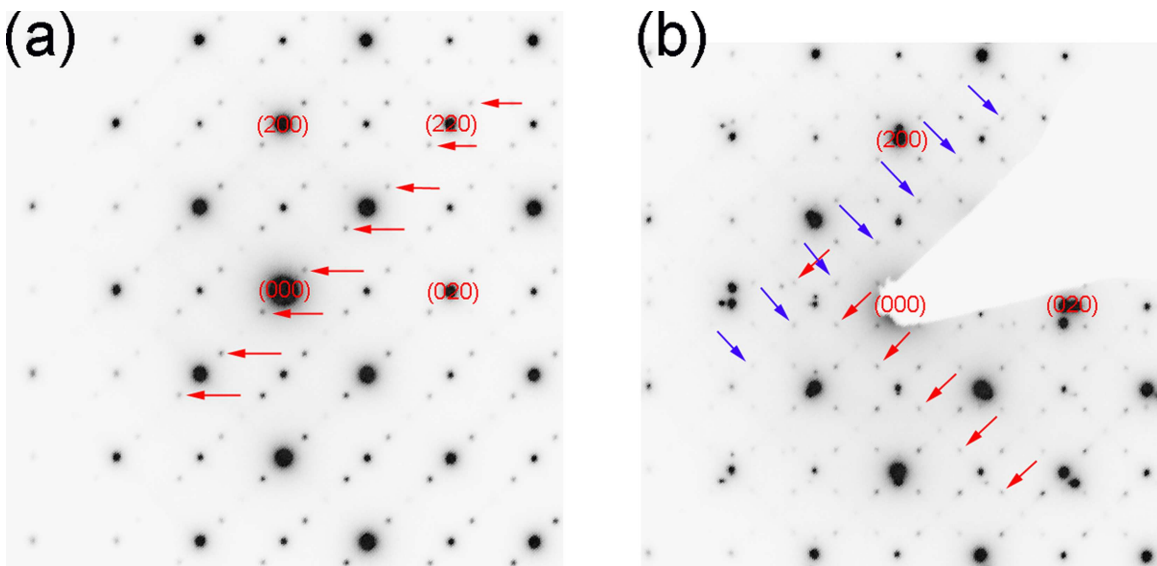


Abbildung 4.29: SAED von $(120)_o$ -orientierten PZO-Schichten ($(120)_o = (100)_{pk}$) von (a) einer Einzeldomäne und (b) zweier Domänen mit einer 90° -Domänengrenze. Die roten und blauen Pfeile zeigen auf die $\frac{1}{4}\{110\}$ -Übergitter-Reflexe.

4.2.4 Entstehung der (120)_o- und (001)_o-Orientierungen

Die Ursache der Entstehung der (120)_o-Orientierung von PZO auf SRO-Elektrode und der (001)_o-Orientierung auf BPO-Elektrode kann im Sinne der Gitterfehlpassung erklärt werden. Die Werte der Gitterfehlpassung an den verschiedenen PZO-Elektrode-Grenzflächen unterscheiden sich. Nehmen wir an, es existieren vier mögliche PZO-Elektrode-Grenzflächen, nämlich:

(A) PZO(120)_o/SrRuO₃(001);

(B) PZO(001)_o/SrRuO₃(001);

(C) PZO(120)_o/BaPbO₃(001);

(D) PZO(001)_o/BaPbO₃(001).

Ermitteln wir die Werte der Gitterfehlpassung für zwei aufeinander senkrechte azimutale Richtungen in der Grenzfläche, jeweils für die vier Grenzflächen (A) bis (D) und vergleichen diese. Bezeichnen wir die Elektrode als E und PZO als P . Aus den Gleichungen 4.1 (S. 44) und 4.2 (S. 55) leiten wir folgende kristallographische Beziehungen her, wobei die gegebenen Ebenen senkrecht zur jeweiligen Grenzfläche und zueinander sind:

$$(1\bar{2}0)_oP \parallel (100)E \text{ und } (001)_oP \parallel (010)E \text{ für (A) und (C),} \quad (4.3)$$

$$(100)_oP \parallel (110)E \text{ und } (010)_oP \parallel (1\bar{1}0)E \text{ für (B) und (D)} \quad (4.4)$$

Die Werte der entsprechenden interplanaren Abstände sind aus den Tabellen zu entnehmen (s. Tabellen A.2, A.8 und A.10 im Anhang). Aus den Formeln 4.3, 4.4 und 2.4 lässt sich die Gitterfehlpassung f bestimmen (s. Tabelle 4.2). Um die Misfit-Situation beurteilen zu können, führen wir ein Bewertungskriterium G ein:

$$G = f_1^2 + f_2^2, \quad (4.5)$$

wobei f_1 und f_2 die Misfits aus der Tabelle 4.2 sind. Je kleiner der Faktor G , desto kleiner die Grenzflächenenergie. Der jeweils kleinere Wert G sollte die wahrscheinliche Orientierung der PZO-Schicht auf der bestimmten Elektrode zu erkennen geben. Wie aus der Tabelle 4.2 zu entnehmen ist, ist die wahrscheinliche PZO-Orientierung auf SrRuO₃-Elektrode (120)_o, da der G -Wert im Fall (A) kleiner als im Fall (B) ist. Auf der BaPbO₃-Elektrode ist der G -Wert im Fall (D) kleiner als im Fall (C), woraus folgt, dass PZO (001)_o-orientiert auf BPO wachsen sollte. Das relativ kleine Verhältnis $64,98/52,74 = 1,23$ (im Vergleich zum Verhältnis $18,77/11,52 = 1,63$) zeigt eine relativ kleine Bevorzugung der (120)_o-Orientierung von PZO gegenüber der (001)_o-Orientierung auf SRO-Elektrode an. Dies kann auch erklären, warum in den (120)_o-orientierten Schichten auch kleine (001)_o-orientierte Partikel nahe der Grenzfläche zur Elektrode vorhanden sind.

Grenzfläche	1. senkrechte Ebene f_1	2. Senkrechte Ebene f_2	G
(A) PZO(120) _o /SrRuO ₃ (001)	($\bar{1}\bar{2}0$) _o P (100) E 5,7 %	(001) _o P (010) E 4,5 %	52,74
(B) PZO(001) _o /SrRuO ₃ (001)	(100) _o P (110) E 5,7 %	(010) _o P ($\bar{1}\bar{1}0$) E 5,7 %	64,98
(C) PZO(120) _o /BaPbO ₃ (001)	($\bar{1}\bar{2}0$) _o P (100) E -2,4 %	(001) _o P (010) E -3,6 %	18,77
(D) PZO(001) _o /BaPbO ₃ (001)	(100) _o P (110) E -2,4 %	(010) _o P ($\bar{1}\bar{1}0$) E -2,4 %	11,52

Tabelle 4.2: Werte der Gitterfehlpassung f , berechnet aus der Gleichung 2.4 für vier PZO-Elektrode-Grenzflächen, mit Rücksicht auf die Formeln 4.1, 4.2, 4.3 und 4.4. Die Elektrode E ist jeweils in der linken Spalte angegeben. Die 1. und 2. senkrechte Ebene sind Kristallebenen, die senkrecht zur Grenzfläche und zueinander liegen.

4.2.5 Temperaturabhängige Messungen

Der AFE-PE-Phasenübergang

Die Temperaturabhängigkeit der Kapazität bzw. Dielektrizitätskonstanten einer Pt/PZO/SRO-Heterostruktur auf (001)STO mit einer 390 nm dicken PZO-Schicht wurde während des Aufheizens bei einer Messfrequenz von 10 kHz im Vakuum gemessen und ist in Abbildung 4.30 dargestellt. Der Peak zeigt die Temperatur des AFE-PE-Phasenüberganges an, und zwar bei 260 °C, was etwa um 30 K höher ist als die Übergangstemperatur für PZO-Kristalle [38]. Dies könnte durch eine spannungsinduzierte Stabilisation der AFE-Phase erklärt werden, die durch den Substrat/PZO-Misfit hervorgerufen wird, ähnlich wie z.B. in epitaktischen BaTiO₃-Schichten auf GdScO₃- oder DyScO₃-Substraten [73]. Ein Zusammenhang zwischen feldinduziertem AFE-FE-Phasenübergang und feldinduzierter Dehnung wurde von Kanno *et al.* vor kurzem aufgezeigt [89].

Die Dielektrizitätskonstante nach dem AFE-PE-Phasenübergang ist ca. 6 mal größer als bei Zimmertemperatur, was deutlich höher ist als der Faktor 3, der bei polykristallinen PZO-Schichten gemessen wurde [141]. Dies spricht für die gute Qualität der in dieser Arbeit untersuchten epitaktischen PZO-Schichten. Der Verlauf der Kurve weicht vom Curie-Weiss-Gesetz ab, was auch mit Messungen von Bharadwaja und Krupanidhi [141] übereinstimmt. Eine mögliche Erklärung dafür wäre der Einfluss von Sauerstoffleerstellen auf die elektrischen Eigenschaften. Der Umstand, dass es nicht möglich war, die gleiche Kurve beim Kühlen aufzuzeichnen, spricht in unserem Falle

ebenfalls für Sauerstoff-Verluste, die durch das langsame Erhitzen (mit 2 K/min) im Vakuum (10^{-5} mbar) entstehen können. Jedoch konnten die Eigenschaften durch ein Tempern bei 350 °C in reiner Sauerstoffatmosphäre wiederhergestellt werden.

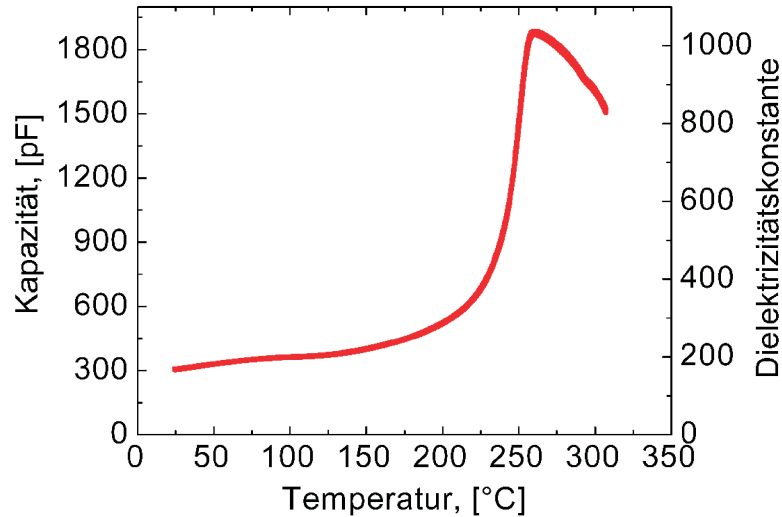


Abbildung 4.30: Temperaturabhängigkeit der Kapazität und Dielektrizitätskonstante einer $(120)_o$ -orientierten PZO-Schicht (beim Erhitzen, 10 kHz). Ein Phasenübergang findet bei 260 °C statt.

4.2.6 Koexistenz von Ferroelektrizität und Antiferroelektrizität in epitaktischen PZO-Schichten mit unterschiedlicher Orientierung

Bereits in der Literatur gibt es Hinweise darauf, dass das PZO neben antiferroelektrischen Eigenschaften auch ferroelektrische Eigenschaften besitzen könnte. So wurde von Jona *et al.* behauptet, dass eine ferroelektrische Polarisierung entlang der $[001]_o$ -Richtung, also der c -Achse, mit einem Wert von $25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ existieren sollte [39]. Jedoch wurde nur eine einzige experimentelle Arbeit veröffentlicht, in der eine Sättigungspolarisation von nur $0,1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ gemessen wurde [142], was deutlich unter der berechneten Polarisierung von Jona *et al.* liegt. Andere Wissenschaftler berichteten über ferroelektrische Hysteresekurven von PZO-Schichten mit Dicken unter 500 nm auf Si-Substraten [87]. Dies dürfte aber ein extrinsischer Effekt sein, der aufgrund von Ladungen an der Si/PZO-Grenzfläche entstehen sollte.

Durch Wählen der unteren Elektrode (SRO oder BPO) kann man PZO-Schichten unterschiedlicher Orientierungen herstellen (s. Abschnitte 4.2.1 und 4.2.2). An diesen Schichten wurden elektrische Messungen im Temperaturbereich von 4,2 K bis 400 K durchgeführt.

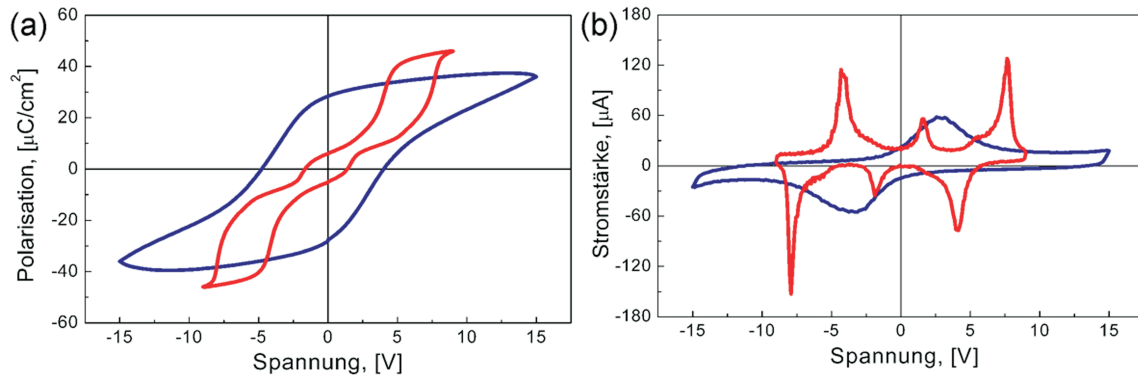


Abbildung 4.31: (a) Dynamische Hysteresekurve und (b) zugehörige I-V-Schaltkurve von PZO-Schichten mit $(120)_o$ - (rote Linie) und $(001)_o$ - (blaue Linie) Orientierungen, gemessen bei 4,2 K und bei 1 kHz.

Abbildung 4.31 zeigt Hysteresekurven und zugehörige I-V-Schaltkurven für PZO-Schichten mit zwei Orientierungen (rote Linie- $(120)_o$ und blaue Linie- $(001)_o$), die bei einer Temperatur von 4,2 K gemessen wurden. Überraschenderweise zeigt die $(001)_o$ -orientierte PZO-Schicht nur ferroelektrisches Verhalten, was durch die zwei Peaks in der I-V-Schaltkurve bestätigt wird. Die $(120)_o$ -orientierte Schicht zeigte dagegen ein gemischtes antiferroelektrisch-ferroelektrisches Verhalten (dreifache Hysteresekurve), was durch sechs Peaks in der I-V-Schaltkurve bestätigt wird.

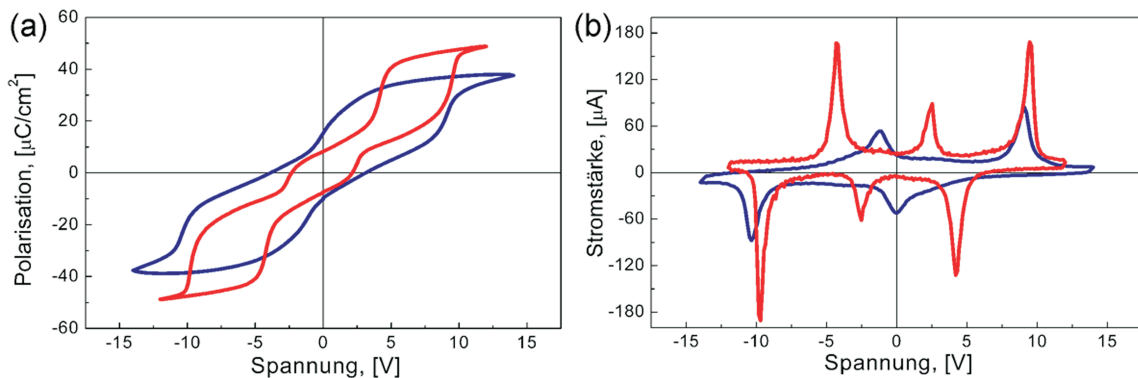


Abbildung 4.32: (a) Dynamische Hysteresekurve und (b) zugehörige I-V-Schaltkurve von PZO-Schichten mit $(120)_o$ - (rote Linie) und $(001)_o$ - (blaue Linie) Orientierungen, gemessen bei 100 K und bei 1 kHz.

Bei Erhöhung der Temperatur änderte sich das Verhalten nur bei den $(001)_o$ -orientierten PZO-Schichten: Die Hysteresekurve spaltete sich bei ca. 60 K in zwei Schleifen auf. In der I-V-Charakteristik traten noch zwei weitere Peaks auf. Dies deutet darauf hin, dass $(001)_o$ -orientierte PZO-Schichten einen Phasenübergang bei ca. 60 K von ferroelektrisch zu antiferroelektrisch erfahren. Wahrscheinlich ist der ferroelektrische Anteil noch anwesend, aber wird vom dominanten antiferroelektrischen Anteil

überdeckt. Die $(120)_o$ -orientierten Schichten zeigen keine Änderungen, wenn die Temperatur erhöht wird. Die Abbildung 4.32 zeigt Hysteresekurven und I-V-Schaltkurven von PZO-Schichten mit zwei Orientierungen, gemessen bei 100 K. Im Vergleich zu Abbildung 4.31 bleibt die dreifache Hystereseerschleife bei $(120)_o$ PZO bestehen, aber bei $(001)_o$ PZO entsteht eine Doppelhystereseerschleife.

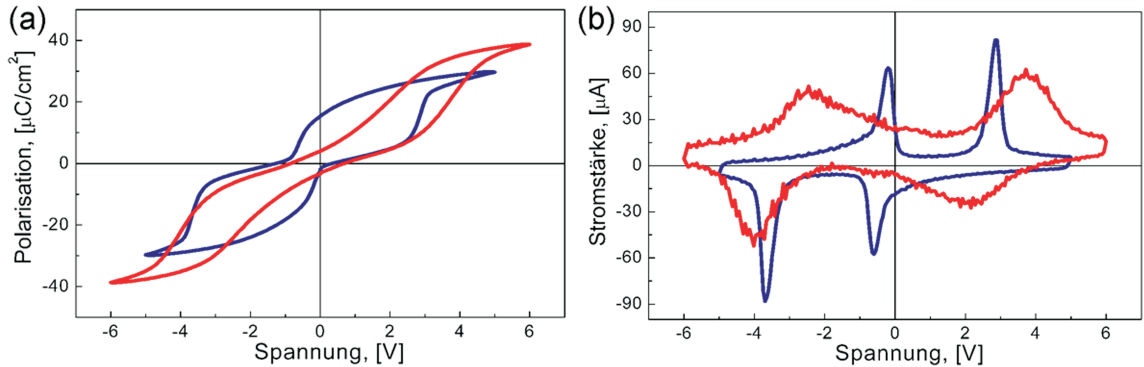


Abbildung 4.33: (a) Dynamische Hysteresekurve und (b) zugehörige I-V-Schaltkurve von PZO-Schichten mit $(120)_o$ - (rote Linie) und $(001)_o$ - (blaue Linie) Orientierungen, gemessen bei 400 K und bei 1 kHz.

Mit dem weiteren Erhöhen der Temperatur wird der ferroelektrische Anteil in $(120)_o$ PZO mehr unterdrückt als bei tiefen Temperaturen, ist aber immer noch präsent. Bei 400 K (Abbildung 4.33) zeigen beide Orientierungen ein antiferroelektrisches Verhalten, obwohl die Polarisation bei 0 V nicht gleich Null ist, wie es bei einem idealen Antiferroelektrikum sein sollte. Dies könnte durch kleinere Beiträge der Leckströme bei kleineren Spannungen zustandekommen. Die I-V-Schaltkurven zeigen dagegen nur vier Peaks (für jede Orientierung), wie es für ein Antiferroelektrikum sein sollte.

Wie schon angesprochen wurde, können die Leckströme die Polarisationswerte beeinflussen, so dass die dynamische Hysteresekurve verfälscht wird, weil dabei die durch den Kondensator fließenden Ströme kontinuierlich integriert werden. Um die Leckströme zu minimieren, wird die Polarisation im statischen Modus gemessen. Ein Beispiel einer solchen Messung bei 250 K ist in Abbildung 4.34 zu sehen. Da die Form der statischen Hysteresekurven ähnlich der der dynamischen Kurven ist, kann man die von Leckströmen kommenden Effekte vernachlässigen. Nur die Werte der Sättigungspolarisation und des Koerzitivfeldes können sich von denen im dynamischen Modus unterscheiden, da im statischen Modus die Polarisation nach 0,1 Sekunden gemessen wird. Allerdings stimmt der Charakter der statischen Hysteresekurve mit dem der dynamischen überein: die $(120)_o$ -orientierte Schicht zeigt eine dreifache Hysteresekurve, die $(001)_o$ -orientierte Schicht zeigt eine Doppelhystereseerschleife.

Die ferroelektrische Hysteresekurve der $(001)_o$ -orientierten Schicht zeigt eindeutig, dass PZO entlang der c -Achse ferroelektrisch mit einer remanenten Polarisati-

on von $27 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ist (s. Abbildung 4.31.a). Dieser Wert ist überraschenderweise in guter Übereinstimmung mit dem Schätzwert von $25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ von Jona *et al.* [39]. Jedoch hatten diese Autoren auch Zweifel an der Existenz einer ferroelektrischen Polarisation entlang der c -Achse im PZO, da zu diesem Zeitpunkt die experimentellen Möglichkeiten sehr begrenzt waren.

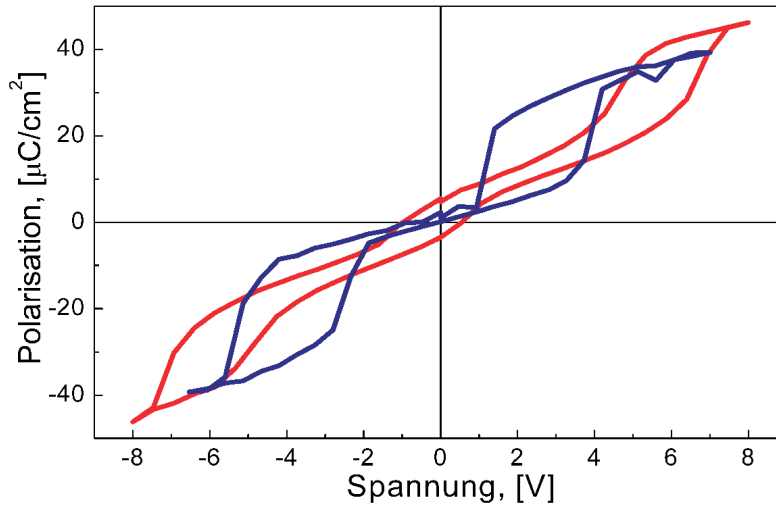


Abbildung 4.34: Statische Hysteresekurve von PZO-Schichten mit $(120)_o$ - (rote Linie) und $(001)_o$ - (blaue Linie) Orientierungen, gemessen bei 250 K und mit 0,1 s Relaxationszeit.

Um zu erklären, warum Ferroelektrizität entlang der c -Achse nur bei tiefen Temperaturen (insbesondere im Fall der $(001)_o$ -Orientierung) auftritt, muss man sich die Orientierung der antiferroelektrischen und ferroelektrischen Achsen in PZO schematisch vorstellen. Die Abbildung 4.35 zeigt die Anordnung der ferroelektrischen und antiferroelektrischen Achsen in $(001)_o$ - und $(120)_o$ -orientierten PZO-Schichten. Das Umschalten von AFE_O zu FE_R geschieht durch Anlegen eines genügend großen elektrischen Feldes, und die Hysteresekurve nimmt den für Antiferroelektrika typischen Charakter einer Doppelschleife an. Das Umschalten parallel zur c -Achse (FE_T , analog zur ferroelektrischen Achse in tetragonalem PZT) führt zur ferroelektrischen Hysteresekurve. Eine Kombination von Doppelhystereseschleife und einfacher ferroelektrischer Hysteresekurve führt zur dreifachen Hysterese, die hier experimentell beobachtet wurde (siehe auch [143]).

Im Fall von $(001)_o$ -orientierten PZO-Schichten liegt die AFE_O -Achse in der Substratebene und die FE_T -Achse senkrecht zur Substratebene. Es kann sein, dass das Koerzitivfeld für das FE_T -Umschalten kleiner ist als das kritische Feld für das Induzieren des AFE_O - FE_R -Phasenüberganges. Somit entsteht eine ferroelektrische Hysteresekurve. Um eine dreifache Hysterese zu erhalten (wie im Fall von $(120)_o$ -orientierten PZO Schichten), sollte die FE_T -Achse in der Substratebene liegen, wobei die AFE_O -Achse nicht mehr parallel zur Substratebene sein dürfte.

Die Existenz der dreifachen Hysterese in antiferroelektrischem PZO bei tieferen

Temperaturen wurde von Fesenko vorausgesagt; allerdings sollte das dazu benötigte Feld ca. 750 kV/cm bei $-200 \text{ }^\circ\text{C}$ (73 K) betragen [43]. Wie eine Extrapolation der Daten von Fesenko zeigt, werden Felder von ca. 1 MV/cm benötigt, um den feldinduzierten AFE_O - FE_R -Phasenübergang in PZO bei $4,2 \text{ K}$ auszulösen. Diese Felder sind höher als das beobachtete Durchschlagsfeld bei dieser Temperatur (ca. 800 kV/cm für $(001)_o$ -orientierte Schichten). Man kann annehmen, dass die im Experiment angelegten Felder nicht gross genug sind, um in $(001)_o$ -orientierten PZO-Schichten einen feldinduzierten Phasenübergang zur ferroelektrischen rhomboedrigen Phase hervorzurufen. Sobald das Feld bei $4,2 \text{ K}$ angelegt wird, entsteht bei den $(001)_o$ -Schichten nur die ferroelektrische Hysteresekurve, da das Koerzitivfeld mit 200 kV/cm (s. Abbildung 4.31.a) kleiner ist als das kritische Feld für den AFE_O - FE_R -Phasenübergang in PZO. Mit anderen Worten, die angelegten Felder (bis 800 kV/cm) sind zu klein, um die Struktur von orthorhombisch zu rhomboedrisch zu ändern, aber gross genug, um den ferroelektrischen Anteil senkrecht zur Substratoberfläche zu messen. Mit steigender Temperatur verkleinert sich das kritische Feld, so dass ab einer bestimmten Temperatur die Doppelhystereseschleife entsteht, wenn das kritische Feld unter dem Durchschlagsfeld liegt.

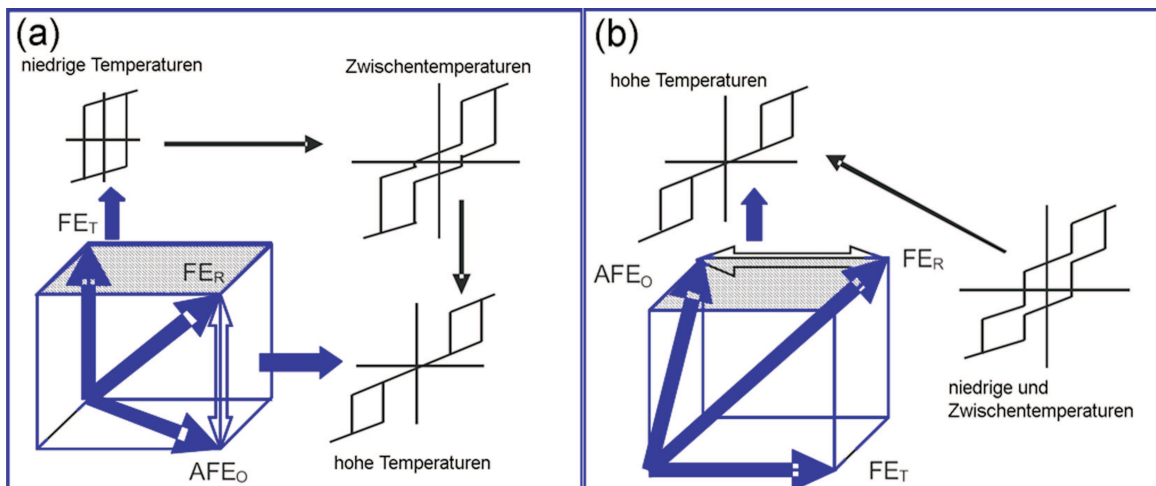


Abbildung 4.35: Schematische Darstellung der ferroelektrischen und antiferroelektrischen Achsen und der resultierenden Hysteresekurven bei verschiedenen Temperaturen für (a) $(001)_o$ -orientierte PZO-Schicht und (b) $(120)_o$ -orientierte PZO-Schicht. Die schattierten Flächen sind $(002)_o = (001)_{pk}$ in (a) und $(120)_o = (100)_{pk}$ in (b), die jeweils parallel zur Substratoberfläche verlaufen. AFE_O ist die antiferroelektrische Achse in der antiferroelektrischen, orthorhombischen Phase; FE_R ist die ferroelektrische Achse in der feldinduzierten ferroelektrischen, rhomboedrigen Phase und FE_T ist eine ferroelektrische "tetragonale" Achse, die parallel zur c -Achse verläuft, vgl. [143].

Im Fall von $(120)_o$ -orientierten PZO-Schichten ist das kritische Feld ca. 300 kV/cm , was deutlich kleiner als das von Fesenko vorausgerechnete kritische Feld ist. Somit können wir schließen, dass der feldinduzierte AFE_O - FE_R -Phasenübergang dann bevor-

zugt wird, wenn die AFE_O -Achse nicht parallel zur Substratoberfläche liegt, sondern unter einem Winkel, wie es im Fall von $(120)_o$ -orientierten PZO-Schichten vorliegt. Um die FE_T -Achse der $(120)_o$ -Schichten umschalten zu können, sind Felder im Bereich von 160 kV/cm nötig, was sich immerhin nicht viel vom Feld für $(001)_o$ -Schichten unterscheidet. Somit kann man zur Schlussfolgerung kommen, dass das Schalten der FE_T -Achse nicht von der PZO-Orientierung abhängt. Bei höheren Temperaturen (400 K) unterscheiden sich die kritischen Felder vom AFE_O - FE_R -Übergang: im Fall einer 200 nm dicken $(001)_o$ -Schicht ist das Feld kleiner, als im Fall einer 120 nm dicken $(120)_o$ -Schicht.

Um mehr Informationen zu erhalten, wurden temperaturabhängige Messungen der Kapazität und des Verlusttangens bei 1 kHz durchgeführt (Abbildung 4.36). Im Verlusttangens ist ein Peak bei 16 K in der $(001)_o$ -orientierten Schicht zu sehen, und in der Dielektrizitätskonstante ist ein Peak bei 16 K weniger ausgeprägt. Dies deutet auf einen Phasenübergang von der FE Phase zur AFE Phase bei 16 K hin. Dann sollten beide Phasen in dem Temperaturbereich von 16 K bis 60 K koexistieren; dabei wird mit steigender Temperatur die AFE Phase kräftiger. Ab 60 K existiert nur die antiferroelektrische Phase, wie auch durch vier Peaks in der I-V-Schaltkurve angezeigt wird (Abbildung 4.32.b). Die Form der Hysteresekurve der $(001)_o$ -Schichten ändert sich von ferroelektrisch zu antiferroelektrisch. Dies ist aber nicht der Fall bei den $(120)_o$ -Schichten: Hier ist kein Peak der Dielektrizitätskonstante und des Verlusttangens bei 16 K und bei 60 K zu sehen. Es ist eher wahrscheinlich, dass die ferroelektrische und antiferroelektrische Phase in $(120)_o$ -Schichten miteinander im ganzen Temperaturbereich koexistieren, nur dass ihre Sichtbarkeit von der Ausrichtung der AFE- und FE-Achsen bezüglich der Richtung des angelegten Feldes abhängig ist. Mit anderen Worten, die FE-Phase ist mehr bei tiefen Temperaturen und die AFE-Phase bei höheren Temperaturen sichtbar.

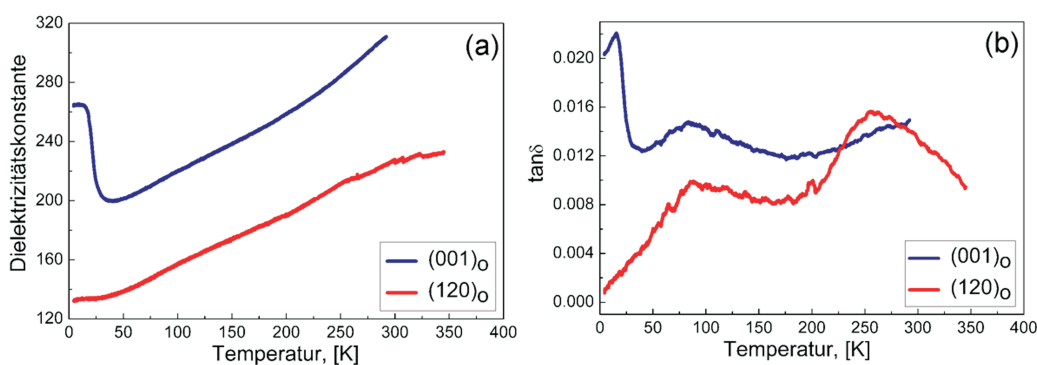


Abbildung 4.36: (a) Kapazität und (b) Verlusttangens als Funktionen der Temperatur für PZO-Schichten mit verschiedenen Orientierungen [143].

Somit wurde gezeigt, dass in epitaktischen PZO-Schichten mit $(120)_o$ - und $(001)_o$ -Orientierung grundsätzlich eine Koexistenz von Ferroelektrizität und Antiferroelektrizität möglich ist.

4.3 Dünne epitaktische $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$ -Schichten

Morphologie und lokale Eigenschaften

Rhomboedrische $\text{PbZr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$ -Schichten (PZT(80/20)) wurden *in-situ* auf SRO/(001)STO hergestellt. Die Morphologie wurde mit der AFM untersucht, um erste Aufschlüsse über die Struktur zu gewinnen. Nach der Optimierung wurden solche Parameter gewählt, dass PZT(80/20) auf SRO/(001)STO im Layer-by-layer-Modus wächst (Abbildung 4.37.a, RMS = 0,65 nm). Schon eine kleine Änderung der Laser-Energiedichte (von 0,7 auf 0,9 J/cm²) beeinflusst die Rauigkeit der Schicht: Sie steigt mit zunehmender Laser-Energiedichte, wie in Abbildung 4.38 gezeigt wird. Die PFM-Messungen zeigten, dass die PZT(80/20)-Schichten ferroelektrisch sind, indem die Hysteresekurve eine für Ferroelektrika typische Form hat (Abbildung 4.37.b).

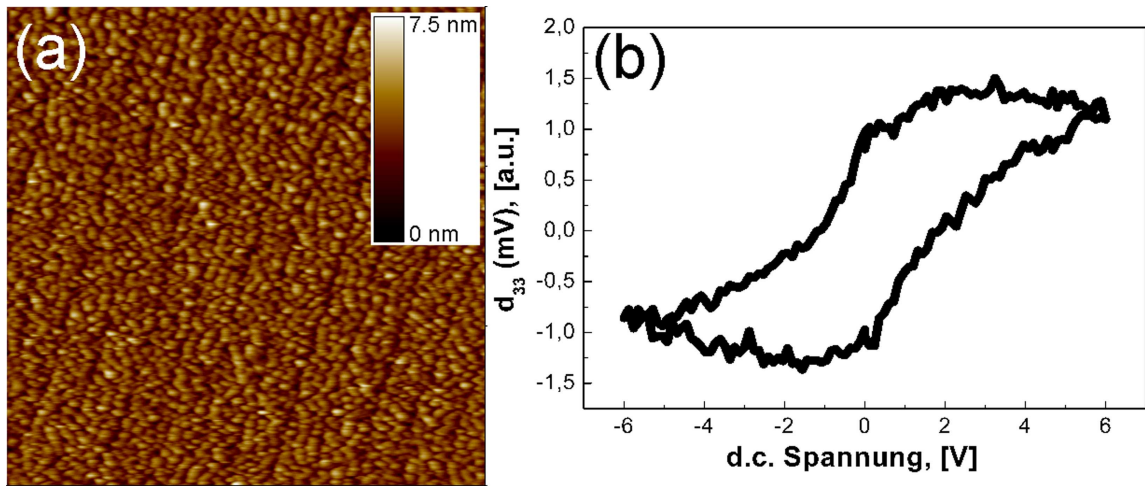


Abbildung 4.37: (a) AFM-Aufnahme ($3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$) und (b) lokale piezoelektrische Hysteresekurve (PFM) einer PZT(80/20)-Schicht auf SRO/(001)STO.

Röntgendiffraktometrie an PZT(80/20)-Schichten

Wächst PZT(80/20) auf einem mit SRO überzogenen (001)STO-Substrat, nimmt es die $(012)_h$ -Orientierung (Index "h"-hexagonal) an, was in der Abbildung 4.39 gut zu erkennen ist. Indiziert man PZT rhomboedrisch bzw. pseudokubisch, so ist $(012)_h = (100)_{rh} = (100)_{pk}$. Die SRO-Peaks werden von den STO-Peaks überdeckt, da die tabellierten 2θ -Werte von SRO sehr nah an denen des STO liegen. Nur bei höheren Ordnungen (ab 3.-4. Ordnung) erkennt man den SRO-Peak als kleine Schulter links neben dem STO-Peak, da der Gitterparameter des SRO den des STO annimmt. (Die Dicke der SRO-Schicht ist ca. 25 nm, was unter der kritischen Dicke für die Spannungsrelaxation von 35 nm liegt).

Die Abbildung 4.40.b zeigt die gemessene Polfigur bei fixiertem $2\theta = 37,518^\circ$, was

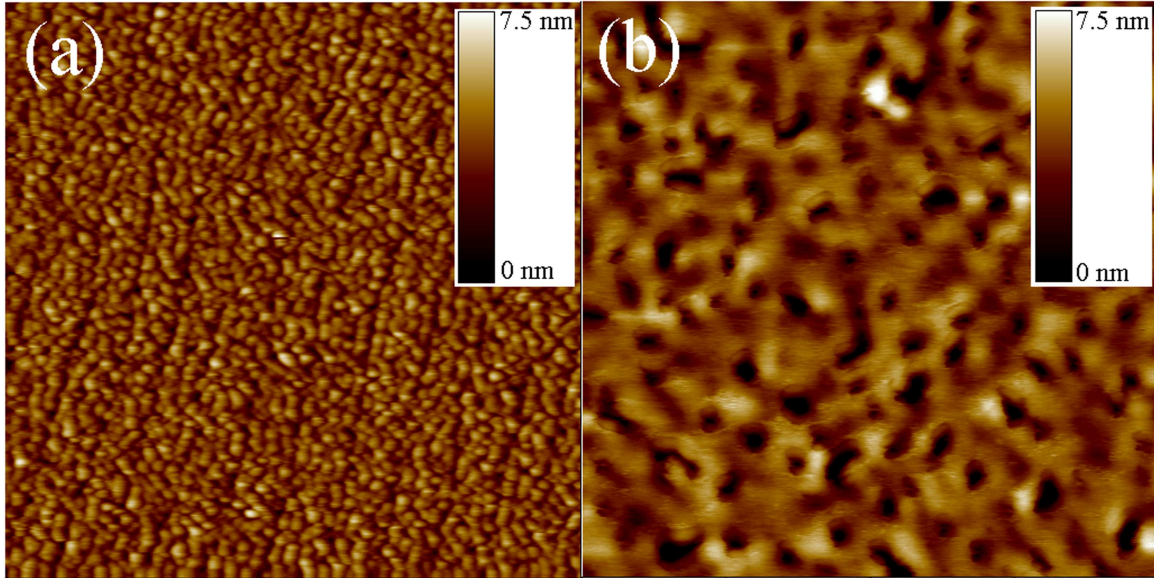


Abbildung 4.38: AFM-Aufnahme von PZT(80/20) auf SRO/STO, hergestellt bei einer Laser-Energiedichte von (a) $0,7 \text{ J/cm}^2$ ($3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$) und (b) $0,9 \text{ J/cm}^2$ ($3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$). Die anderen Depositionsparameter waren gleich (2 Hz und 0,2 mbar). Die RMS-Werte sind 0,8 nm bzw. 1,1 nm.

der Ebene $(006)_h = (111)_{pk}$ entspricht. Die Polfigur (Zentrum bei $\psi = 0^\circ$ und Rand bei $\psi = 90^\circ$) besitzt eine vierfache Symmetrie, obwohl die $(012)_h$ -orientierte Einheitszelle asymmetrisch zur Schicht liegt. Dies deutet auf die Präsenz von vier Arten von Domänen hin, die azimuthal unterschiedlich orientiert sind. Streiffer *et al.* [144] untersuchten mit der TEM rhomboedrische PZT-Schichten, die aus vier $(100)_{pk}$ Domänen bestehen. In der Abbildung 4.40.a ist die nur für eine Domäne simulierte Polfigur bei $2\theta = 37,518^\circ$ dargestellt. Sie besteht aus einem Peak bei $\psi = 54^\circ$, dessen ψ -Wert dem Winkel $\angle(012);(001) = 54,94^\circ$ entspricht. Es ist offensichtlich, dass die gemessene Polfigur nach einer dreimaligen Rotation um sukzessive 90° mit der simulierten Polfigur übereinstimmt. D.h. es existieren 4 Arten von $(012)_h$ -Domänen, die um Winkel von 0° , 90° , 180° und 270° hinsichtlich der simulierten azimuthalen Orientierung gedreht sind. Ein φ -Scan bei fixiertem $2\theta = 37,518^\circ$ und bei $\psi = 54,94^\circ$ (Abbildung 4.41) zeigt vier Peaks, die den vier Domänen in PZT(80/20) entsprechen.

Aus Ω - 2θ -Scans für jeden Peak der Abbildung 4.41 lässt sich der Wert von d_{001} bestimmen. Der Mittelwert von d_{001} beträgt $14,2272 \text{ \AA}$. Der Vergleich mit dem Tabellenwert zeigt, dass der experimentell bestimmte Wert um ca. 1 % abweicht. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten a_h wurde eine Polfigur bei $2\theta = 54,541^\circ$ aufgenommen (Abbildung 4.42.a). Obwohl in der hexagonalen Symmetrie $a_h = b_h$ gilt, sind die Winkel $\angle(012);(100) = 65,84^\circ$ und $\angle(012);(010) = 35,06^\circ$ unterschiedlich groß. Dies erklärt sich dadurch, dass zwei Domänengruppen (A und B) in der Polfigur auftreten: die Peaks von Gruppe A gehören zur $(010)_h$ -Ebene und die Peaks

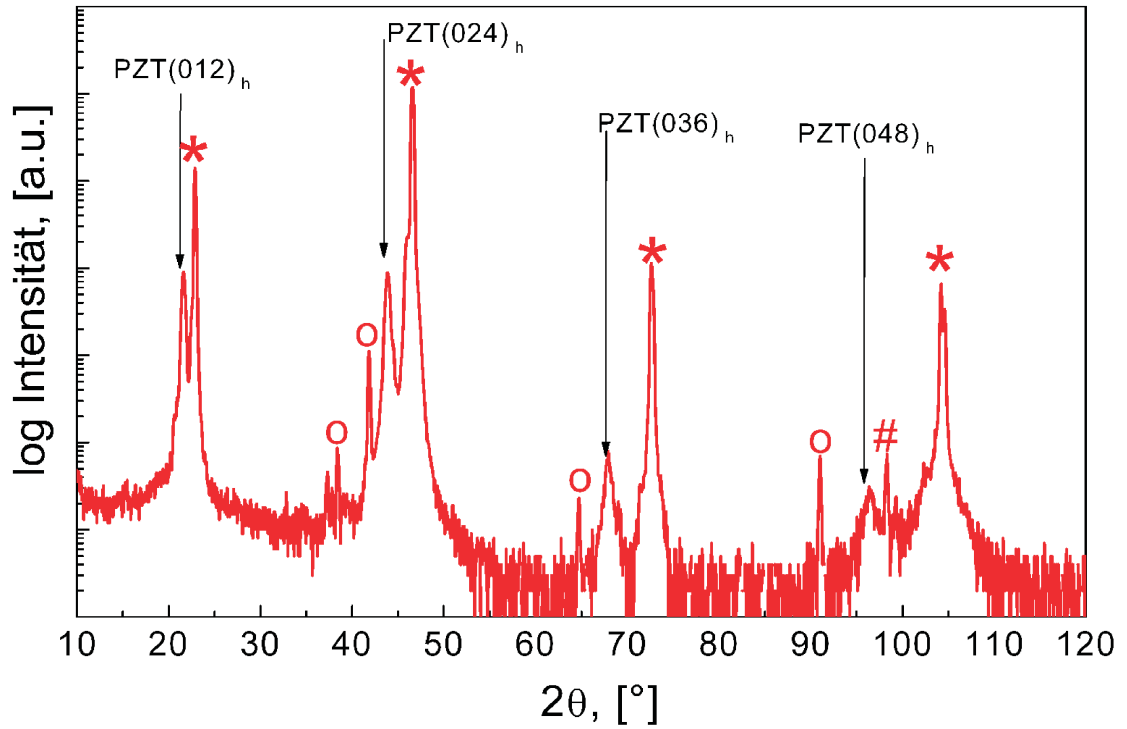


Abbildung 4.39: θ - 2θ -Scan einer ca. 30 nm dicken PZT(80/20)-Schicht auf SRO/(001)STO. Die Sterne bezeichnen die (00 l)-Peaks des STO-Substrats. Mit "o" und "#" sind die K_β - bzw. W_L -Linien des STO-Substrates bezeichnet.

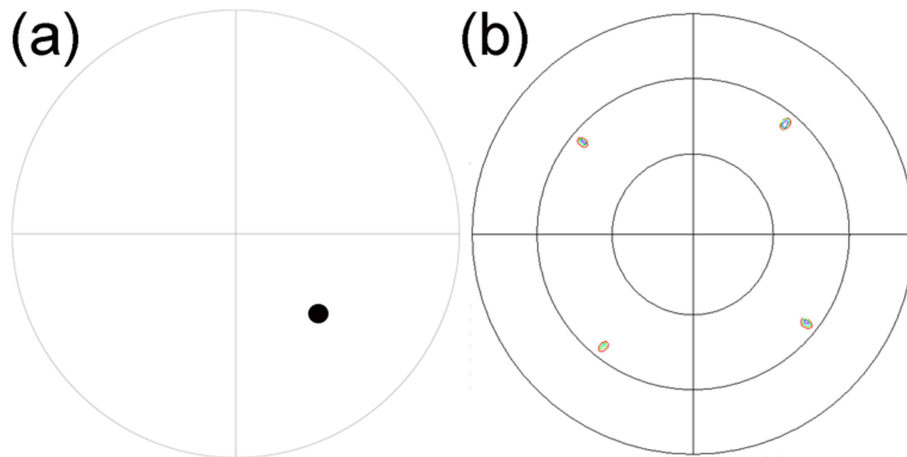


Abbildung 4.40: Polfiguren: (a) simulierte und (b) gemessene bei $2\theta = 37,518^\circ$ (entspricht der (006)_h-Ebene von PZT(80/20)). Die vier Peaks liegen bei $\psi = 54^\circ$.

von Gruppe B zur (100)_h-Ebene. In dem φ -Scan ist jeweils eine der vier Arten von (012)_h-Domänen durch drei Peaks repräsentiert: einer von Gruppe A und zwei von Gruppe B. Aus Ω - 2θ -Scans für jeden Peak der Abbildung 4.42.b lassen sich die d_{100} -

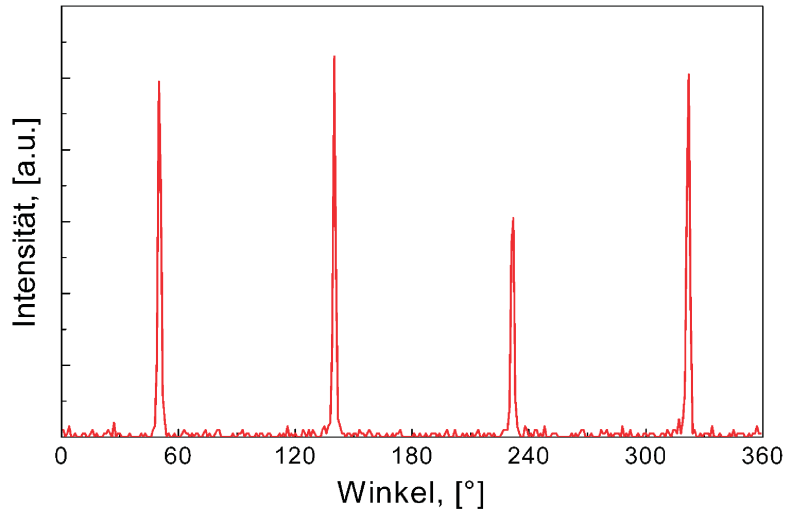


Abbildung 4.41: φ -Scan bei fixiertem $2\theta = 37,518^\circ$ und bei $\psi = 54,94^\circ$. Die vier Peaks entsprechen den vier $(012)_h$ -Domänen.

und d_{010} -Werte bestimmen. Sie lauten: $d_{100} = 5,0303 \text{ \AA}$ und $d_{010} = 5,0404 \text{ \AA}$. Daraus lassen sich die Gitterkonstanten a_h und b_h errechnen (s. Anhang A.3, Formel A.6, Seite 121): $a_h = 5,8085 \text{ \AA}$ und $b_h = 5,8202 \text{ \AA}$. Da $a_h \approx b_h$ ist, können wir annehmen, das $a_h = b_h = 5,82 \text{ \AA}$ ist.

Eine Abschätzung der Domänengröße erfolgt nach Nutzung der Formel 3.3 (Seite 31): $\tau = 370 \text{ \AA}$ bei der Halbwertsbreite von $0,23^\circ$.

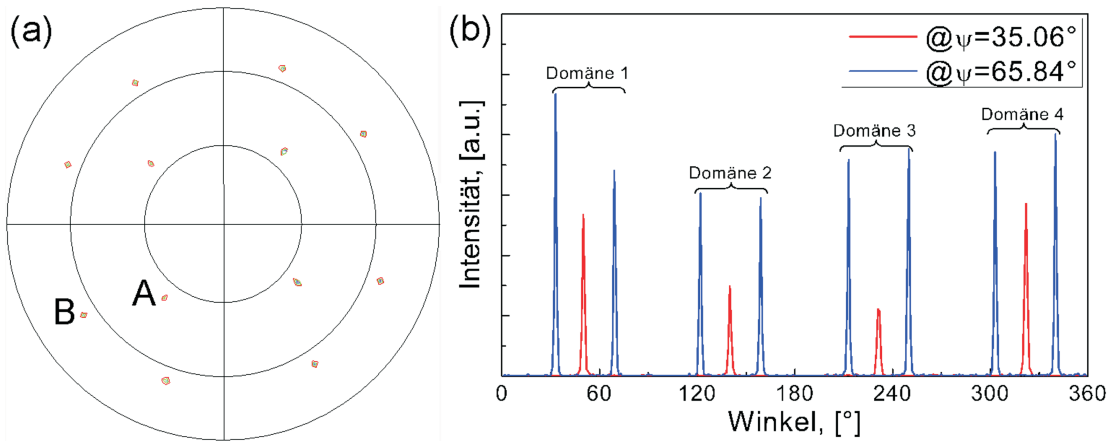


Abbildung 4.42: (a) Gemessene Polfigur bei fixiertem Winkel $2\theta = 54,541^\circ$ (entspricht der $(300)_h$ -Ebene von PZT(80/20)). Vier Peaks liegen bei $\psi = 36^\circ$ (Domänengruppe A) und acht Peaks bei $\psi = 66^\circ$ (Domänengruppe B); (b) φ -Scans bei $\psi = 35,06^\circ$ und $\psi = 65,84^\circ$. Die vier Gruppen von Peaks entsprechen den vier $(012)_h$ -Domänen.

Eine RSM-Messung ergibt Informationen zur Relaxation oder Verspannung der

Schicht auf dem Substrat. Aus der Abbildung 4.43 lässt sich ableiten, dass die SRO-Schicht in-plane völlig verspannt ist und die Gitterkonstante von STO angenommen hat. Dies wird auch durch die Bestimmung der Gitterkonstante bestätigt: $a = 3,902 \text{ \AA}$ und $c = 3,969 \text{ \AA}$. D.h. die In-plane-Konstante ist gestaucht (-0,7 %), und die Out-of-plane-Konstante ist gestreckt (1 %). Die PZT(80/20)-Schicht ist dagegen relaxiert. Die aus der RSM-Messung bestimmten Gitterkonstanten für PZT(80/20) lauten: $a_t = 4,105 \text{ \AA}$, $c_t = 4,135 \text{ \AA}$ (unter der Annahme, dass PZT(80/20) pseudotetragonal ist).

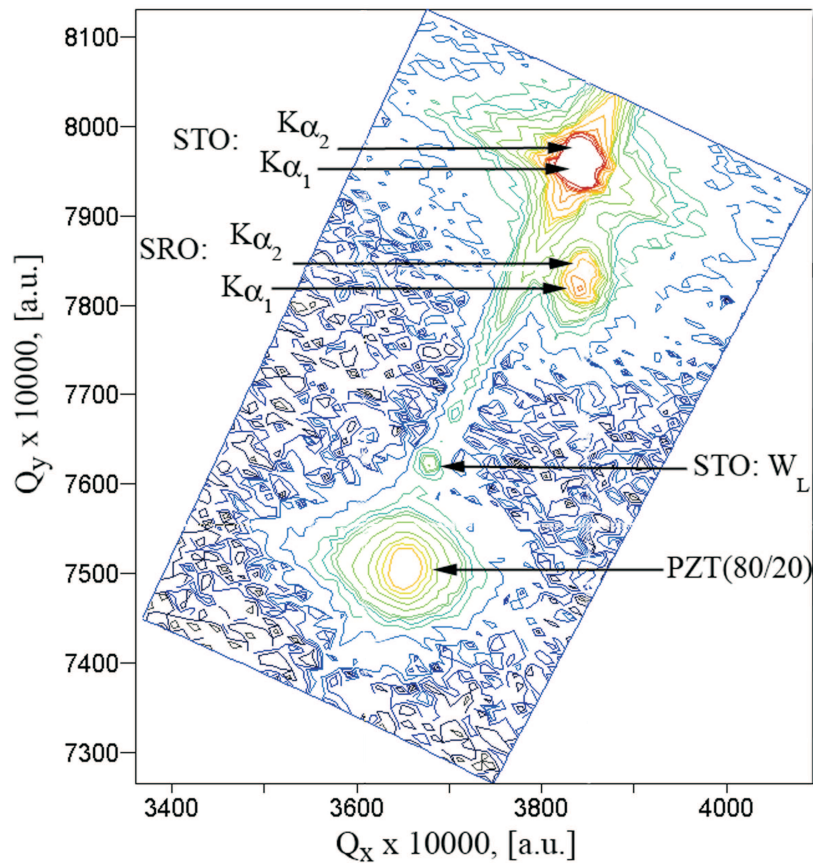


Abbildung 4.43: RSM-Aufnahme um den $(331)_k$ -Reflex von STO an einer PZT(80/20)-Schicht. Die Q_x und Q_y sind die x - und y -Komponenten des Vektors im reziproken Raum.

Transmissionselektronenmikroskopie an PZT(80/20)-Schichten

Eine ausführliche Untersuchung der Struktur der PZT(80/20)-Schichten erfolgte mit Hilfe der TEM. Abbildung 4.44.a zeigt eine Querschnitts-Aufnahme einer ca. 100 nm dicken PZT(80/20)-Schicht auf SRO/(001)STO. Die Grenzfläche zwischen STO und SRO ist fast versetzungsfrei, da der Misfit zwischen SRO und STO nur 0,6 % beträgt. Somit sollte die SRO/STO-Grenzfläche jeweils auf einer Strecke von 67 nm

versetzungsfrei sein. An der PZT(80/20)/SRO Grenzfläche ist die Verzettungsdichte relativ hoch, da der Misfit etwa 4,9 % beträgt, d.h. aller 8 nm sollten Versetzungen auftreten. Die selektive Beugungsaufnahme (Abbildung 4.44.b) wurde gemäß der pseudokubischen Symmetrie von PZT(80/20) indiziert. Aber zuerst wurde auf die STO-Gitterkonstante normiert. Die roten Pfeile zeigen die $(100)_{pk}$ und $(010)_{pk}$ Reflexe von PZT(80/20); dabei ist die $(100)_{pk}$ -Ebene parallel zum Substrat. Die blauen und grünen Pfeile zeigen die $(100)_k$ - bzw. $(010)_k$ - Reflexe von SRO und STO. Dabei wurde angenommen, dass SRO pseudokubisch sei. Da SRO eigentlich orthorhombisch ist, treten noch $\{1\frac{1}{2}0\}_{pk}$ -Reflexe auf (mit schwarzen Pfeilen markiert).

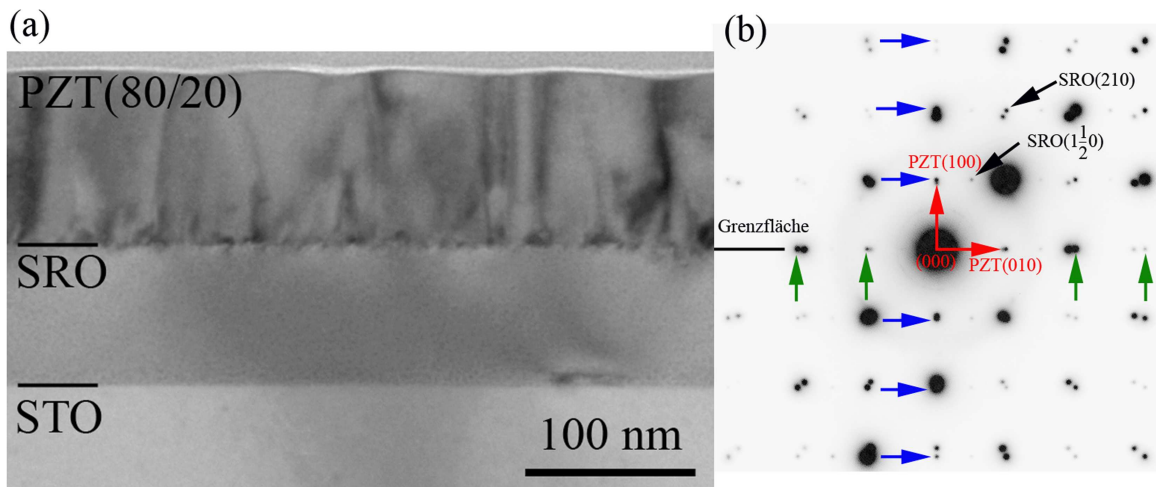


Abbildung 4.44: (a) TEM-Querschnitts-Aufnahme und (b) SAED (Zonenachse [001]) einer ca. 100 nm dicken PZT(80/20)-Schicht auf SRO/(001)STO. Die grünen Pfeile zeigen SRO/(010)STO- und die blauen SRO/(100)STO-Reflexe.

Eigenschaften

Um die makroskopischen Eigenschaften der hergestellten PZT(80/20)-Schichten zu untersuchen, wurden elektrische Messungen durchgeführt. Abbildung 4.45 zeigt eine P-V-Hysteresekurve und eine C-V-Kurve einer ca. 100 nm dicken PZT(80/20)-Schicht. Die C-V-Kurve zeigt den für Ferroelektrika typischen Verlauf: eine Schmetterlingskurve. Die Sättigungspolarisation beträgt ca. $37 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, was gut mit den vorher gemessenen Werten an rhomboedrischen PZT-Schichten übereinstimmt: ca. $42 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ für PZT(80/20) (Streiffer *et al.* [144]) und ca. $35 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ für PZT(75/25) (Foster *et al.* [75]).

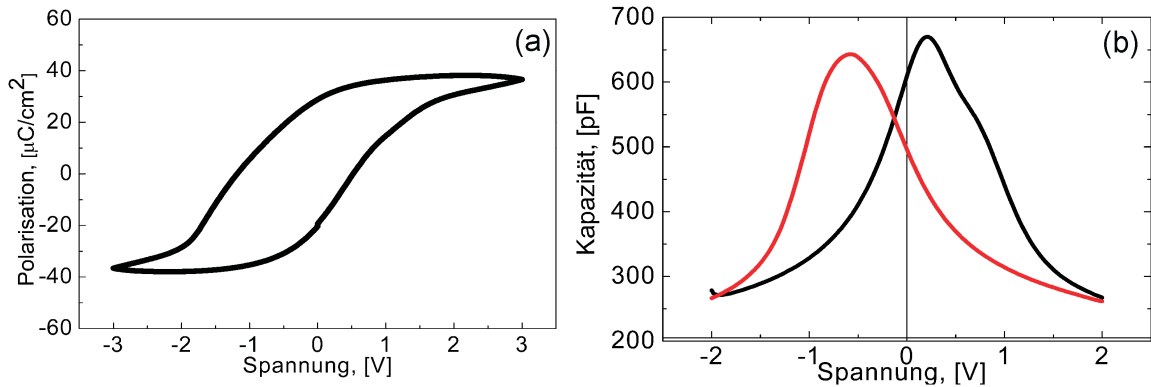


Abbildung 4.45: (a) Hysteresekurve und (b) C-V-Kurve einer ca. 100 nm dicken PZT(80/20)-Schicht auf SRO/(001)STO.

4.4 Dünne epitaktische $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ -Schichten

Depositionsparameter

Struktur und Eigenschaften von dünnen $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ -Schichten sind relativ gut untersucht. Um die Abscheidungsparameter zu finden, bei denen die PZT(20/80)-Schichten im Layer-by-layer-Modus wachsen, wurden einige Proben hergestellt und deren Struktur und Eigenschaften untersucht. Die Depositionsparameter sind in Tabelle 3.1 (Seite 27) dargestellt.

Morphologie und lokale Eigenschaften

Die Morphologie der PZT(20/80)-Schichten wurde mit Hilfe der AFM untersucht (Abbildung 4.46.a). Die Rauigkeit (RMS-Wert) beträgt 0,57 nm, was für ein Layer-by-layer-Wachstum spricht. Abbildung 4.46.b zeigt eine piezoelektrische Hysteresekurve, die mit Hilfe der PFM gemessen wurde. Die quadratische Form ist typisch für tetragonale PZT-Schichten. Der Einsatz ist eine Piezoresponse-Aufnahme, in der die für tetragonale PZT-Schichten typischen 90° -Domänen als senkrecht zueinander verlaufende Linien sichtbar werden.

Röntgendiffraktometrie an PZT(20/80)-Schichten

Um die Struktur zu untersuchen, wurde die Röntgendiffraktometrie eingesetzt. Die Abbildung 4.47.a zeigt einen θ - 2θ -Scan. Die PZT(20/80)-Schicht, hergestellt auf SRO/(001)STO wächst (001)-orientiert mit a/c-Domänen. Der (h00)-Peak ist nur in der 4. Ordnung zu sehen, da der 2θ -Unterschied zwischen den STO(400)- und PZT(400)-Peaks etwa 2° beträgt. (In der 3. Ordnung ca. 1° , in der 2. und 1. Ordnung ca. $0,6^\circ$ bzw. $0,3^\circ$). Die aus Ω -Scans bestimmten d-Werte lauten: $d_{100} = 3,948 \text{ \AA}$ und $d_{100} = 4,136 \text{ \AA}$ ($c/a \approx 1,05$). Abbildung 4.47.b zeigt eine beim fixierten Winkel

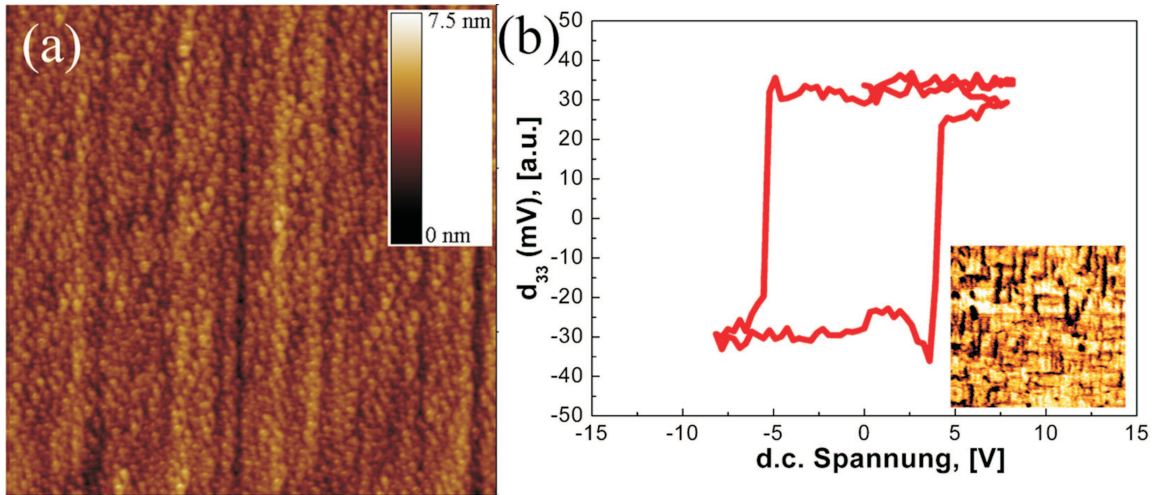


Abbildung 4.46: (a) Topographische AFM-Aufnahme ($3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$) und (b) piezoelektrische Hysteresekurve einer PZT(20/80)/SRO/(001)STO-Probe. Einsatz: Piezoresponse-Aufnahme ($2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$) der Oberfläche. Die senkrecht zueinander verlaufenden Linien sind die 90° -Domänen (a/c-Domänen).

$2\theta = 21,4^\circ$ gemessene Polfigur (entspricht (001)PZT). Der zentrale Peak ($\psi = 0^\circ$) ist (001)PZT. Die vier Peaks bei $\psi = 90^\circ$ sind vom Typ (100)PZT, da $\angle(100), (001) = 90^\circ$ ist.

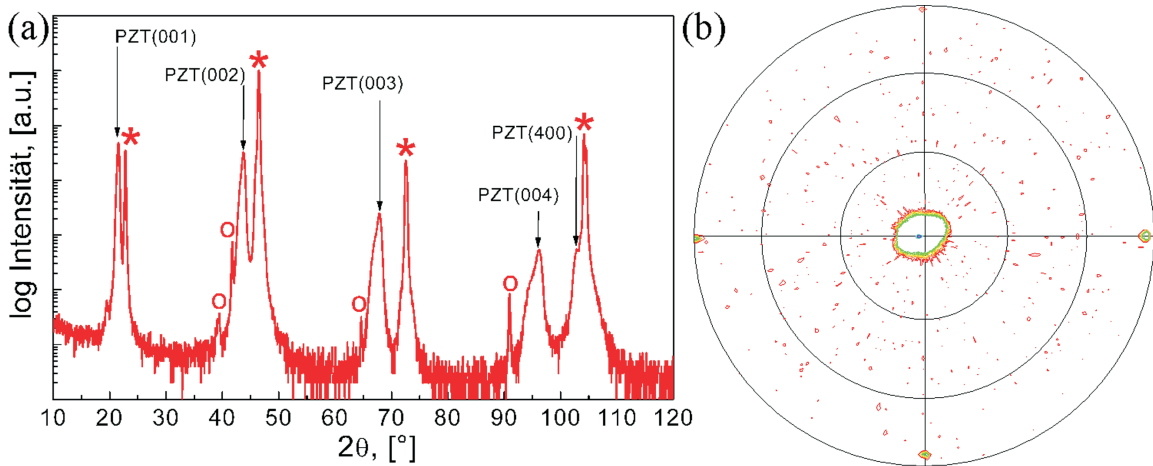


Abbildung 4.47: (a) θ - 2θ -Scan und (b) Polfigur beim fixierten Winkel $2\theta = 21,4^\circ$ (entspricht (001)) einer PZT(20/80)-Schicht auf SRO/(001)STO. Die (h00)STO-Peaks und die K_β -Peaks sind mit Sternen bzw. Kreisen markiert.

Transmissionselektronenmikroskopie an PZT(20/80)-Schichten

Die 90° -Domänen sind auch in den TEM-Aufnahmen sichtbar. Abbildung 4.48 zeigt Querschnitts-Aufnahmen von einer PZT(20/80)-Schicht auf SRO/(001)STO. Der rote

Pfeil in Abbildung 4.48.a zeigt auf eine 90° -Domäne, und die blauen Pfeile zeigen auf durchstoßende Versetzungen. In der Abbildung 4.48.b zeigen die roten Pfeile die möglichen Richtungen der Polarisierung in den c- und a-Domänen an.

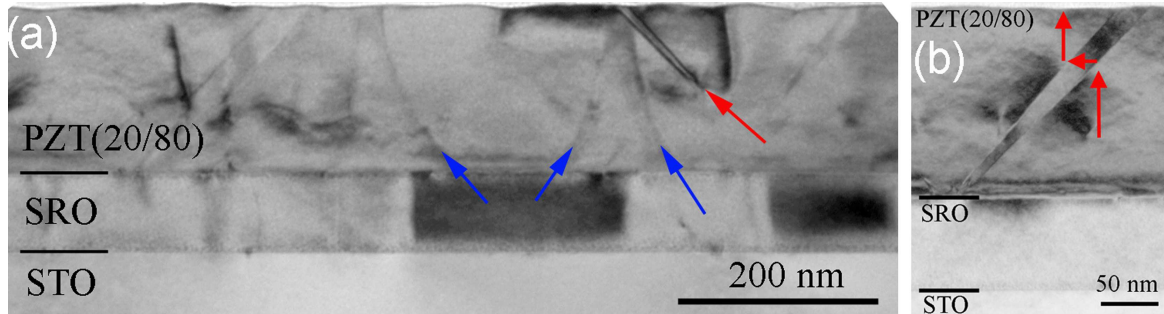


Abbildung 4.48: TEM-Querschnittsaufnahme einer ca. 165 nm dicken PZT(20/80)-Schicht auf SRO/(001)STO. (a) Der rote Pfeil zeigt auf eine a/c-Domäne (90° -Domäne), die blauen Pfeile zeigen auf Versetzungen. (b) Die roten Pfeile zeigen die möglichen Polarisationsrichtungen in den Domänen an.

Eigenschaften

Die makroskopischen Eigenschaften der $PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$ -Schichten, wie die P-V- und I-V-Schaltkurven sind in Abbildung 4.49 dargestellt. Die Hysteresekurve hat eine für tetragonales PZT typische Form mit einer Sättigungspolarisation von $77,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Die I-V-Schaltkurve hat zwei Umschaltpeaks.

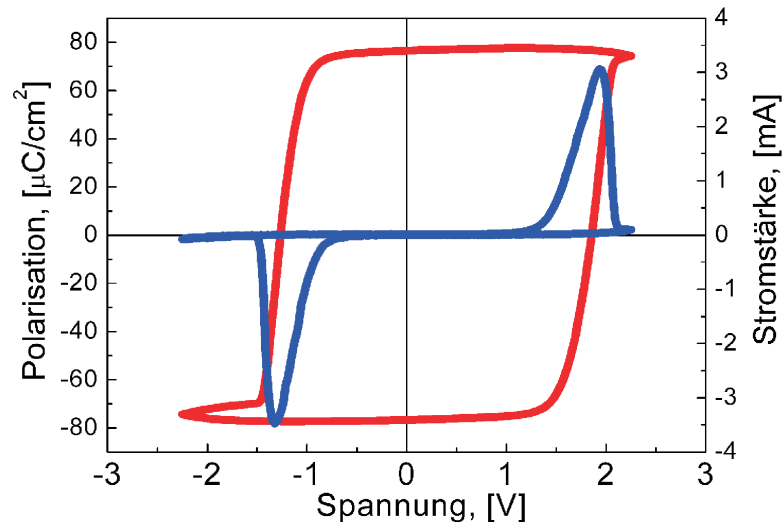


Abbildung 4.49: P-V-Kurve (rot) und I-V-Schaltkurve (blau) einer ca. 80 nm dicken PZT(20/80)-Schicht, hergestellt auf SRO/(001)STO. Gemessen wurde bei 1 kHz.

Wie in den bisherigen Abschnitten dieses Kapitels gezeigt wurde, wurden die Depositionsparameter für PZO, PZT(80/20) und PZT(20/80) gefunden, bei denen die

einzelnen Schichten im Layer-by-layer-Modus wachsen, und deren Struktur und Eigenschaften bestimmt. Somit liegen nun die Voraussetzungen vor, um epitaktische Multilagen aus PZO und PZT(80/20) herzustellen und zu untersuchen.

4.5 Epitaktische $\text{PbZrO}_3/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$ -Multilagen

Nur wenige Arbeiten über Wachstum und Eigenschaften von PZT/PZO-Multilagen sind bisher bekannt. Einige sind auf qualitative Beobachtungen begrenzt (polykristalline $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3/\text{PbZrO}_3$ Multilagen [145–148]), andere berichten über tetragonal/orthorhombische epitaktische PZT/PZO Multilagen [149]. Da die ferroelektrische Achse in PZT(80/20) und im feldinduzierten ferroelektrischen Zustand in PZO parallel zur $[111]_{pk}$ -Richtung liegt, und die Werte der pseudokubischen Gitterkonstanten von PbZrO_3 und rhomboedrischem $\text{PbZr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$ nah zueinander liegen (mit $a_{pk} = 4,137 \text{ \AA}$ bzw. $a_{pk} = 4,129 \text{ \AA}$), erscheint es aussichtsreich, PZO/PZT(80/20)-Multilagen herzustellen und zu untersuchen.

4.5.1 Fehlpassungsrelationen

Zur Bestimmung der Fehlpassung nehmen wir an, dass PZO und PZT(80/20) pseudokubisch seien ($a_{pk} = 4,137 \text{ \AA}$ bzw. $a_{pk} = 4,129 \text{ \AA}$). Berechnen wir anhand der Formel 2.4 (siehe S. 14) die Misfit-Werte für PZT(80/20) auf STO und für PZO auf STO, so erhalten wir $f_1 = 5,7 \%$ bzw. $f_2 = 5,9 \%$. Aus der Sicht des minimalen Misfits würde man PZT(80/20) als erste Schicht in Multilagen wählen. Dann würde PZO folgen, dann wieder PZT(80/20) und so weiter. Aber der f_1 -Wert ist absolut doch recht groß. Um den Misfit der ersten Lage zu reduzieren, wurde zuerst eine relativ dünne (ca. 5 nm) tetragonale PZT(20/80)-Schicht auf SRO aufgetragen. Somit reduzierte sich der Misfit, den die erste $\text{PbZr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$ -Lage spürt, um mehr als ein Prozent bis auf $f_3 = 4,4 \%$.

Der nominale Misfit zwischen PZO und PZT(80/20) beträgt nur 0,2 %. Somit sollte PZO auf PZT und PZT auf PZO fast pseudomorph aufwachsen; nur aller ca. 200 nm sollte eine Misfit-Versetzungen auftreten.

4.5.2 Wachstum und Morphologie

Eine Serie von Proben aus $[\text{PZO}_t/\text{PZT}_t]_m$ -Multilagen mit einer Gesamtdicke $T = 2 \cdot m \cdot t$ von 50 nm, 100 nm und 150 nm wurde hergestellt. t (in nm) ist die Einzellagendicke von PZO oder PZT(80/20), m ist die Zahl der PZO/PZT(80/20)-Doppellagen. Die Abbildung 4.50 veranschaulicht die Multilagen. Die Dicke der Einzellagen wurde systematisch von 75 nm bis 3 nm variiert.

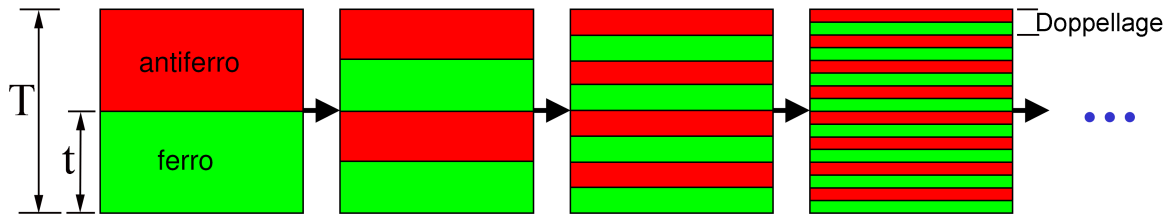


Abbildung 4.50: Schema der Multilagen. T ist die Gesamtdicke, t ist die Dicke der Einzellschichten (von PZT(80/20) oder PZO), m ist die Anzahl der aus PZO und PZT(80/20) bestehenden Doppellagen.

Depositionsparameter

Die Depositionsparameter für die Einzelschichten wurden in der Tabelle 3.1 (s. Seite 27) dargestellt. Für die Herstellung der $\text{PbZrO}_3/\text{PbZr}_{0.80}\text{Ti}_{0.20}\text{O}_3$ -Multilagen auf SRO/(001)STO, das mit tetragonalem PZT(20/80) beschichtet wurde, wurde $575\text{ }^\circ\text{C}$ als Substrattemperatur gewählt. Die Laser-Energiedichte betrug $1,5\text{ J/cm}^2$ für PZO, $0,9\text{ J/cm}^2$ für SRO und $1,0\text{ J/cm}^2$ für rhomboedrisches und tetragonales PZT.

Morphologie der PZO/PZT(80/20)-Multilagen

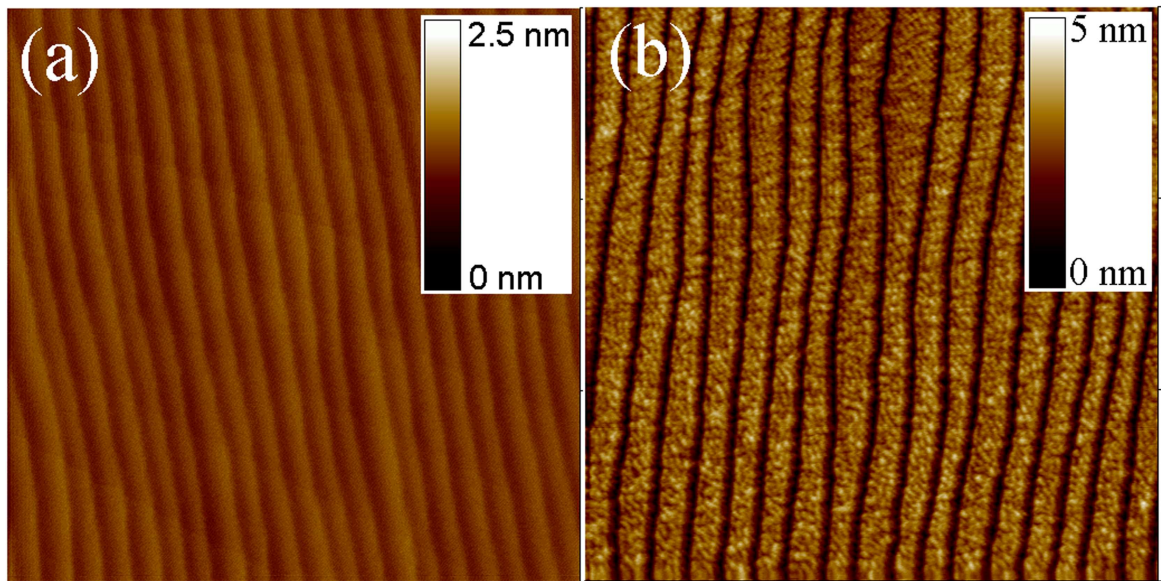


Abbildung 4.51: AFM-Aufnahmen ($3\text{ }\mu\text{m} \times 3\text{ }\mu\text{m}$) von (a) einem (001)STO-Substrat mit $0,1^\circ$ - $0,15^\circ$ Mischwinkel (RMS = $0,1\text{ nm}$, Terrassenbreite ca. 200 nm) und (b) von einer Multilagen-Probe mit der Gesamtdicke $T = 100\text{ nm}$ und der Einzellschichtdicke $t = 12,5\text{ nm}$ (RMS = $0,6\text{ nm}$, Terrassenbreite ca. $180\text{-}190\text{ nm}$).

Nach der Wahl der optimalen Depositionsparameter wachsen die Multilagen im Layer-by-layer-Modus, was sich in den Terrassen gleicher Breite widerspiegelt, wie

in der Abbildung 4.51 gezeigt ist. Ein (001)STO-Substrat mit einem Miscut-Winkel von ca. $0,1^\circ$ - $0,15^\circ$ hat eine Terrassenbreite von ca. 200 nm (Abbildung 4.51.a). Die darauf wachsende PZO/PZT(80/20)-Multilage behält die gleiche Breite der Terrassen: ca. 180-190 nm (Abbildung 4.51.b). Es spricht für die Qualität des Layer-by-layer-Wachstums, dass auch nach einer Gesamtdicke von 100 nm die Terrassenstruktur noch sichtbar ist.

4.5.3 Elektrische Eigenschaften

Da die Multilagen auf einer dünnen Lage aus tetragonalem PZT(20/80) hergestellt wurden, die ferroelektrisch ist, wurde zunächst der Einfluss dieser Puffer-Lage auf die Ergebnisse der elektrischen Messungen untersucht. Vergleichen wir zuerst die Hysteresekurven von Multilagen (MLs) gleicher Gesamtdicke (100 nm) und gleicher Einzel-lagendicke, aber mit unterschiedlicher Puffer-Lagen-Dicke. Abbildung 4.52.a zeigt die P-V-Kurven von MLs mit $t = 12,5$ nm und mit einer Puffer-Dicke von 2 nm (rote Linie) und 5 nm (blaue Linie). Abbildung 4.52.b zeigt den Vergleich zweier Multilagen mit $t = 25$ nm und Puffer-Dicken von 25 nm (blaue Linie) und 5 nm (rote Linie). Wie man sieht, ist das Verhalten aller vier Multilagen sehr ähnlich. Die Form der Hysteresekurve und die Koerzitivfelder unterscheiden sich nur wenig. Dies ist zu erwarten, da die Gesamtdicke in diesen Fällen gleich ist. Mit anderen Worten, man kann den Beitrag der PZT(20/80)-Puffer-Lage in den P-V-Messungen vernachlässigen.

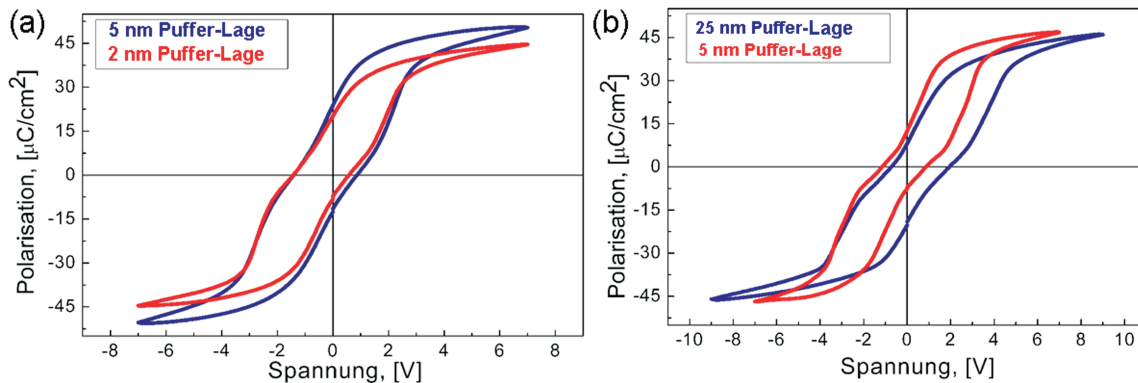


Abbildung 4.52: Hysteresekurven von Multilagen mit der Gesamtdicke $T = 100$ nm und mit (a) $t = 12,5$ nm; (b) $t = 25$ nm und mit unterschiedlichen Dicken der Puffer-Lage. In (a) ist die Puffer-Lage 5 nm (blaue Linie) bzw. 2 nm (rote Linie) dick, und in (b) 25 nm (blaue Linie) bzw. 5 nm (rote Linie).

Betrachten wir nun die C-V-Messungen. Wie man erwarten würde, sollte sich bei einer Vergrößerung der Dicke eines Kondensators dessen Kapazität verkleinern. Dies wird in der Abbildung 4.53.a bestätigt. Hier ist ebenfalls ein weiterer Effekt zu sehen: Mit der Steigerung der Puffer-Lagen-Dicke wird die C-V-Charakteristik mehr asymmetrisch. Andererseits liegt die erwartete Verkleinerung der Kapazität bei größeren

Dicken in der Abbildung 4.53.b nicht vor. Dies könnte dadurch erklärt werden, dass einige Grenzflächen-Effekte auftreten, die ebenfalls von der unterschiedlichen Puffer-Lagen-Dicke abhängen. Insgesamt hat die tetragonale PZT(20/80)-Puffer-Lage einen begrenzten Einfluss auf die gesamte Kapazität der Multilagen.

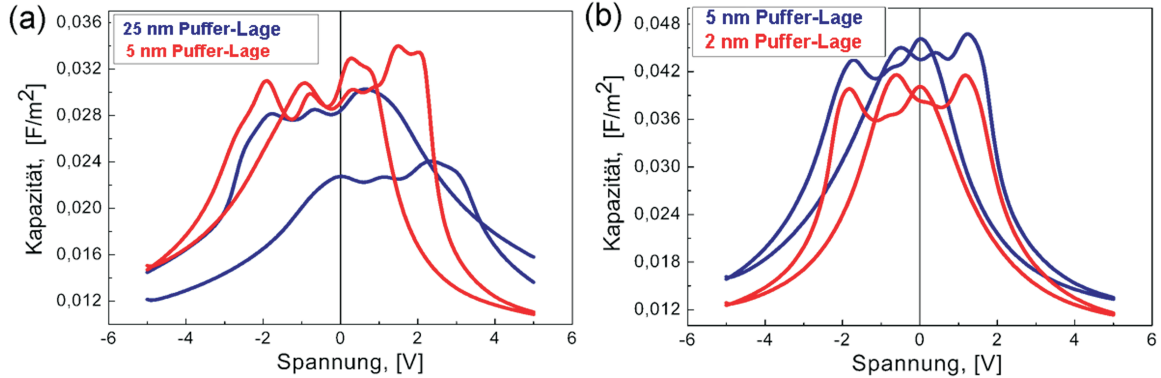


Abbildung 4.53: C-V-Messungen an Multilagen der Gesamtdicke $T = 100$ nm und mit (a) $t = 25$ nm und (b) $t = 12,5$ nm, sowie mit verschiedenen Dicken der Puffer-Lage: (a) 25 nm (blaue Linie) und 5 nm (rote Linie); (b) 5 nm (blaue Linie) und 2 nm (rote Linie).

Dickeninduzierter antiferroelektrisch-ferroelektrischer Phasenübergang in PZO-Schichten

Die P-V-Kurven von Multilagen $[\text{PZO}_t/\text{PZT}(80/20)_t]_m$ der Gesamtdicke $T = 100$ nm und mit den Einzellagendicken $t = 50, 25, 12,5, 9$ und 6 nm (entspricht $m = 1, 2, 4, 6$ und 8) sind in der Abbildung 4.54.a und b. dargestellt. Die MLs mit $t = 50, 25$ und $12,5$ nm zeigen ein gemischtes antiferroelektrisch-ferroelektrisches (AFE-FE) Verhalten von P-V-Kurven. Dies ist anhand der P-V-Doppelhystereseschleife mit relativ großer remanenter Polarisation bei $V = 0$ zu erkennen, und noch besser in den entsprechenden I-V-Schaltkurven: Sie haben mehrere Schaltpeaks. Die antiferroelektrischen Peaks sind in Abbildung 4.54.c mit vier roten Kreisen markiert, die ferroelektrischen Peaks in der Nähe der Null-Spannung mit zwei schwarzen Kreisen. Bei den MLs mit $t = 9$ und 6 nm zeigt die P-V-Kurve dagegen nur ferroelektrisches Verhalten (Abbildung 4.54.b), das sich mit nur zwei Schaltpeaks auch in der I-V-Schaltkurve deutlich abzeichnet. Somit ist anzunehmen, dass die PZO-Schichten in den $[\text{PZO}/\text{PZT}(80/20)]$ -Multilagen einen dickeninduzierten antiferroelektrisch-ferroelektrischen Phasenübergang bei einer kritischen Dicke t_{kr} erfahren, die zwischen $12,5$ und 9 nm liegt, vgl. [150].

Der dickeninduzierte Phasenübergang erscheint ebenfalls in den C-V-Messungen. Die Multilagen mit $t > t_{kr}$ zeigen ein gemischtes AFE-FE Verhalten, das sich durch mehrere Schaltpeaks auszeichnet (Abbildung 4.55.a), während die Multilagen mit $t < t_{kr}$ nur ferroelektrisches Verhalten aufweisen, das sich in Form von typischen

Schmetterlingskurven widerspiegelt (Abbildung 4.55.b).

Berechnet man nun die Dielektrizitätskonstante aus der Kapazität bei der Null-

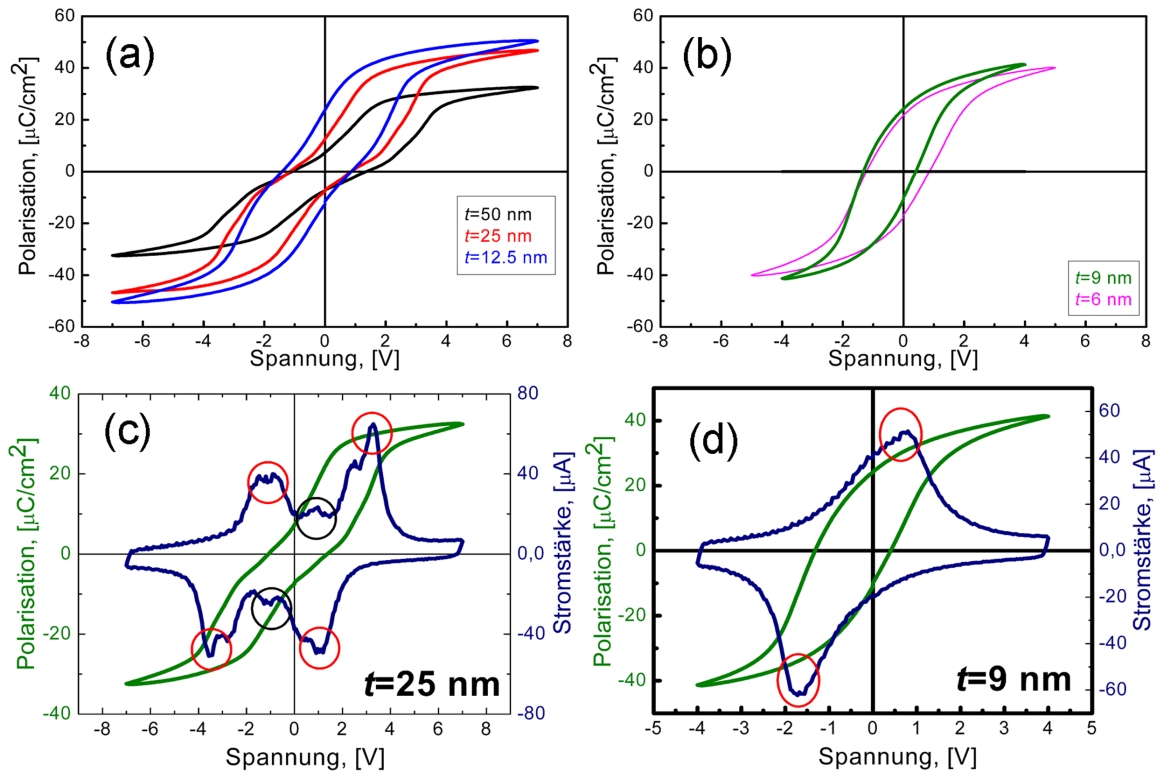


Abbildung 4.54: Makroskopische elektrische Messungen an Multilagen mit der Gesamtdicke von 100 nm: (a) P-V-Kurven an MLs mit $t = 50$, 25 und 12,5 nm; (b) P-V-Kurven mit $t = 9$ und 6 nm; (d) P-V- und entsprechende I-V-Schaltkurven der MLs mit $t = 25$ nm; die rote Kreise zeigen die AFE-Peaks und die schwarzen zeigen die FE-Peaks; (e) P-V- und entsprechende I-V-Schaltkurven der MLs mit $t = 9$ nm; die rote Kreise zeigen FE-Peaks.

Spannung und stellt sie als Funktion der Einzellagendicke t dar, wird ein Maximum bei $t = 9$ -10 nm beobachtet (Abbildung 4.56, rote Linie). Dieses Verhalten ähnelt der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten in der Nähe eines Phasenüberganges (s. auch Abbildung 4.30, Seite 63), bei der ein Maximum den Phasenübergang markiert. Dies unterstützt die These vom dickeninduzierten antiferroelektrisch-zu-ferroelektrischen Phasenübergang in den sehr dünnen PZO-Lagen. Wenn man die Dielektrizitätskonstante als Funktion der Anzahl der Grenzflächen N aufträgt (Abbildung 4.56, blaue Linie), erreicht diese ein Maximum bei $N = 11$, was bei $T = 100$ nm und $m = 6$ der Einzellagendicke von ca. 9 nm entspricht. Somit ist die kritische Dicke, unterhalb derer ein antiferroelektrisch-zu-ferroelektrischer Phasenübergang in den PZO-Lagen auftritt, $t_{kr} \simeq 10$ nm. Die Messungen an Multilagen mit Gesamtdicken von 50 und 150 nm zeigten denselben Effekt wie die Multilagen mit $T = 100$ nm.

Effekt der Grenzflächen

Ein weiterer Effekt wurde bei den C-V-Messungen an den Proben mit $T = 50, 100, 150$ nm beobachtet. Die Kapazität stieg mit steigender Zahl der Grenzflächen N , was deutlich aus der Abbildung 4.57.a entnommen werden kann. Die aus der Kapazität bei Null-Spannung berechnete Dielektrizitätskonstante steigt mit zunehmender Anzahl der Grenzflächen, wenn die Einzellagendicke t bei konstanter Gesamtdicke T immer kleiner wird (Abbildung 4.57.b, rote Linie). Die gleiche Tendenz wird deutlich, wenn die Dielektrizitätskonstante aus der Polarisierung berechnet wird (Abbildung 4.57.b, blaue Linie). Zur Erklärung dieses Anstiegs, der schon in Abbildung 4.56 zu erkennen ist, sollte der dickeninduzierte Phasenübergang allein nicht ausreichend sein, zumal dieser Anstieg bereits fern von der kritischen Dicke einsetzt. Ein ähnlicher Effekt wurde in $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$ -Multilagen [151, 152] beobachtet. Der Anstieg der Dielektrizitätskonstante wurde dort mit einer Maxwell-Wagner-Relaxation (MWR) erklärt, da sich zwischen den Schichten eine Grenzschicht gebildet hatte, deren Eigenschaften verschieden von denen der Einzellagen waren. Allerdings ist die MWR nicht von der Anzahl der Grenzflächen abhängig. Außerdem konnten wir in unseren PZT/PZT(80/20)-Multilagen mit der TEM keine Hinweise auf Grenzschichten finden; somit sollte die Maxwell-Wagner-Relaxation in diesem Fall zur Erklärung ausscheiden. Hier scheint es sich eher um eine Abhängigkeit von der Anzahl der Grenzflächen selbst zu handeln. Unter Berücksichtigung der halbleitenden Eigenschaften von PZT [153, 154] kann man annehmen, dass in den Grenzflächen zwischen PZO und PZT(80/20) Ladungen eingefangen sind, ähnlich den Ladungen in Oxid-Halbleiter-Grenzflächen in Metall-Oxid-Halbleiter-Systemen (MOS) [155]. Durch diese Ladungen kann eine Änderung der Gesamtpolarisation hervorgerufen werden. Der Beitrag von solchen Ladungen zur Polarisierung und damit auch zur Dielektrizitätskonstante

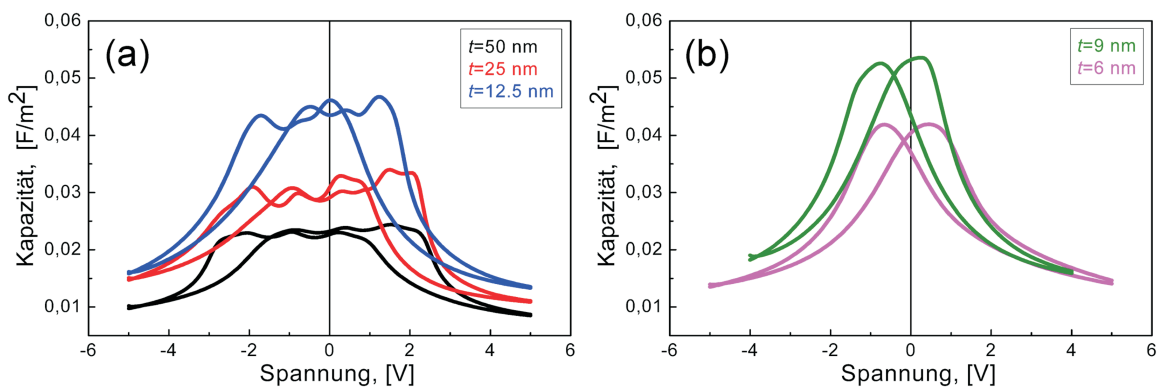


Abbildung 4.55: Makroskopische elektrische Messungen an Multilagen mit der Gesamtdicke von 100 nm: (a) C-V-Kurven an MLs mit $t = 50, 25$ und $12,5$ nm; (b) C-V-Kurven an MLs mit $t = 9$ und 6 nm. Die C-V-Kurven in (a) zeigen ein gemischtes AFE-FE-Verhalten, im Gegensatz zu einem reinen FE-Verhalten in (b).

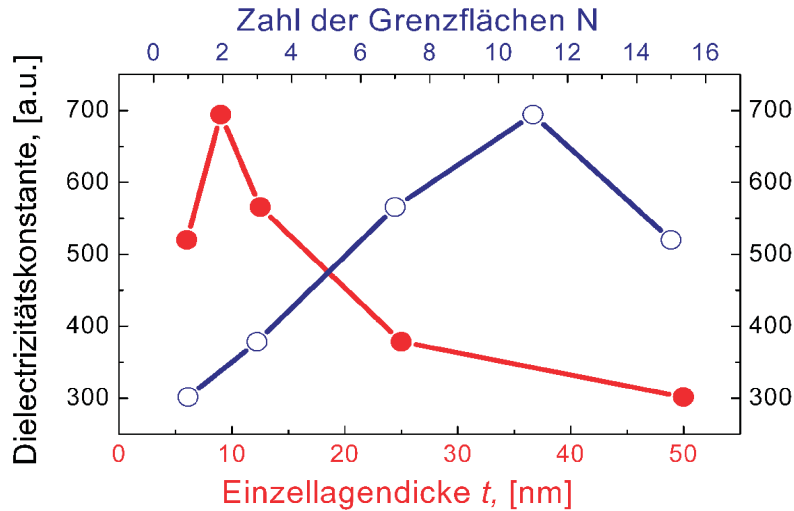


Abbildung 4.56: Dielektrizitätskonstante als Funktion der Einzellagendicke t (rote Linie) und als Funktion der Grenzflächenanzahl N (blaue Linie).

kann nicht vernachlässigt werden [156, 157]. Ein ausführliches Modell des Einflusses der Anzahl der Grenzflächen auf die gesamte Kapazität der Multilagen ist in [158] zu finden.

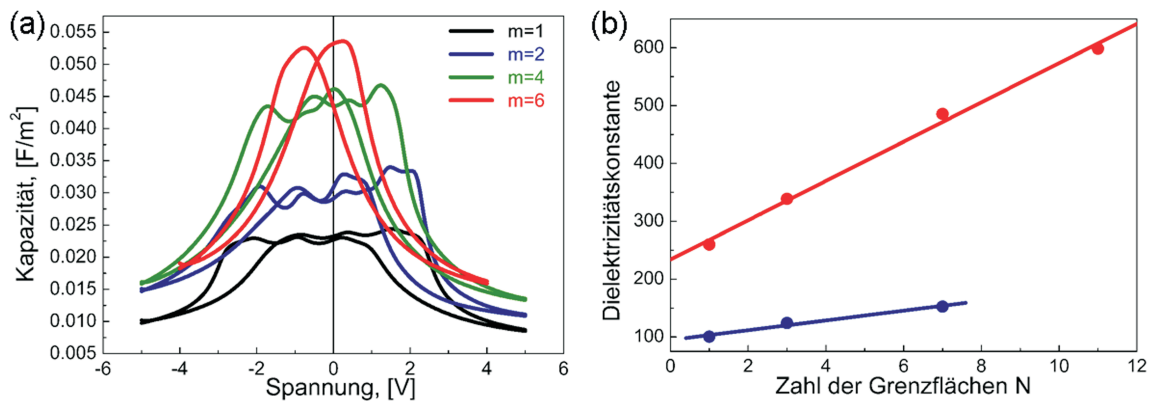


Abbildung 4.57: (a) C-V-Messungen an MLs mit $T = 100$ nm und $m = 1, 2, 4$ und 6 (bei Raumtemperatur und 100 kHz); (b) Dielektrizitätskonstante als Funktion der Zahl der Grenzflächen N : kalkuliert aus den Kapazität-Messungen bei Null-Spannung (rote Linie) und aus Polarisationsmessungen (blaue Linie) [158].

Weitere Messungen

Messungen der statischen Hysteresekurven (bei 100 Hz und einer Relaxationszeit von $0,1$ s) der Multilagen mit der Gesamtdicke $T = 100$ nm bekräftigten die Ergebnisse der dynamischen Messungen. Die Multilagen mit $t > t_{kr}$ zeigten gemischtes AFE- und FE-Verhalten, während die Multilagen mit $t < t_{kr}$ nur ferroelektrisches Verhalten

aufweisen (Abbildung 4.58).

Ermüdungsmessungen (Fatigue-Messungen) offenbarten ebenfalls eine Art von AFE-FE-Phasenübergang: Nach 10^5 Umschaltzyklen zeigten die MLs mit dem ursprünglich gemischten AFE-FE-Verhalten eine rein ferroelektrische Hysteresekurve, wie es in Abbildung 4.59.a, b und c zu sehen ist. Die ML mit $t = 6$ nm zeigte dagegen in beiden Fällen eine ferroelektrische Hysteresekurve (Abbildung 4.59.d). Ein Anstieg des Koerzitivfeldes nach den Ermüdungsmessungen ist in allen Fällen zu beobachten, egal, ob die Multilagen vorher ein gemischtes AFE-FE- oder nur ein FE-Verhalten zeigten. Der Wechsel vom gemischten AFE-FE- zu reinem FE-Verhalten nach den Fatigue-Messungen tritt nur bei Multilagen mit $t > t_{kr}$ auf. Als mögliche Erklärung käme eine Reorganisation von geladenen Defekten (z.B. Sauerstoffleerstellen) infrage [159, 160].

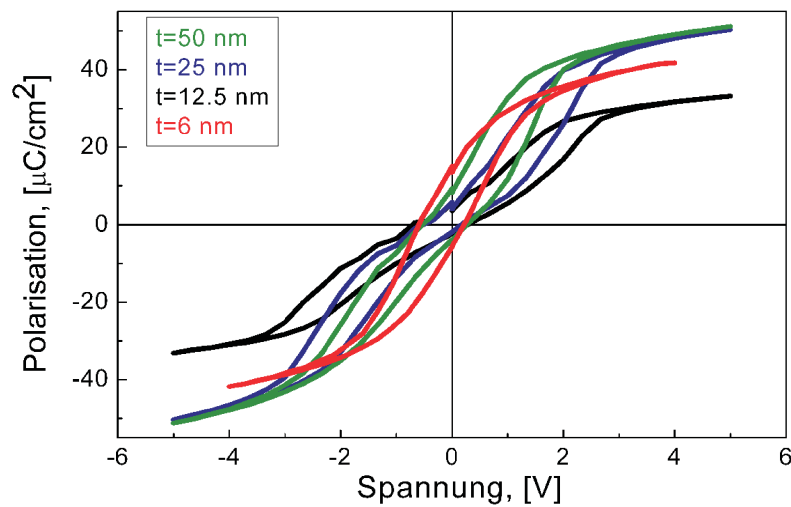


Abbildung 4.58: Statische Hysteresekurven der Multilagen mit der Gesamtdicke von 100 nm und mit $t = 50, 25, 12,5$ und 6 nm.

Nach den Ermüdungsmessungen wurden auch die C-V-Charakteristiken aufgenommen, die für alle Multilagen mit gemischtem Verhalten ähnlich aussehen: Sie zeigten eine Schmetterlingskurve nur mit zwei Peaks. Ein Beispiel dieses Verhaltens zeigt Abbildung 4.60.a für die Multilage mit $t = 12,5$ nm und $T = 100$ nm. Hier ist auch zu bemerken, dass die Kapazität nach den Fatigue-Messungen sinkt. Vergleicht man die Kapazitäten nach den Fatigue-Messungen für die Multilagen mit $t > t_{kr}$, beobachtet man ebenfalls einen Anstieg der Kapazität mit dem Erhöhen der Grenzflächenanzahl (Abbildung 4.60.b).

C-V-Messungen an Multilagen mit $T = 100$ nm wurden auch bei verschiedenen Temperaturen (10 K und 400 K) durchgeführt. Die Proben mit $t > t_{kr}$ behielten ihre gemischte AFE-und-FE C-V-Charakteristik (z.B. Multilage mit $t = 25$ nm in der Abbildung 4.61.a, mit mehreren Peaks), während die Multilagen mit $t < t_{kr}$ bei 10 K und 400 K Schmetterlingskurven zeigten (z.B. Multilage mit $t = 6$ nm, Abbildung 4.61.b). Gleichzeitig wurde ein Anstieg der Kapazität mit steigender Temperatur unabhängig von der Einzellagendicke beobachtet.

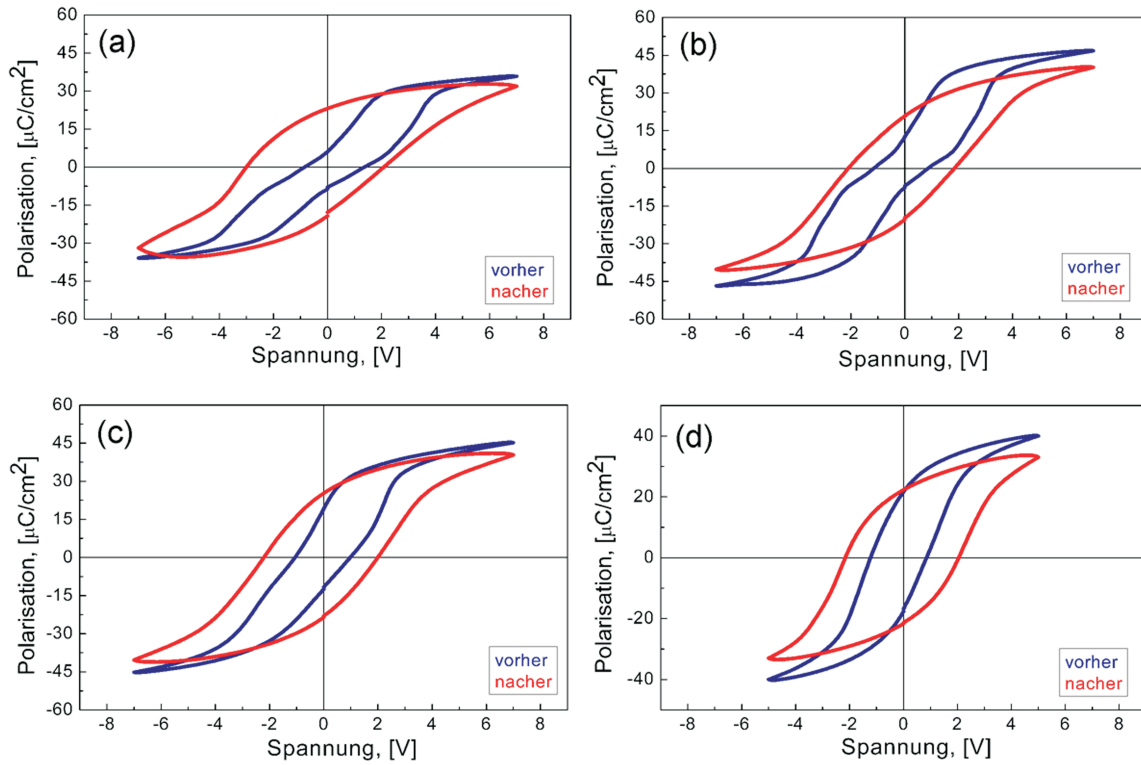


Abbildung 4.59: Hysteresekurven vor und nach den Fatigue-Messungen (blaue bzw. rote Linien, nach 10^5 Umschaltzyklen) an MLs mit (a) $t = 50$ nm, (b) $t = 25$ nm, (c) $t = 12,5$ nm und (d) $t = 6$ nm. Bei (a)-(c) war die angelegte Spannung 7 V, bei (d) nur 5 V.

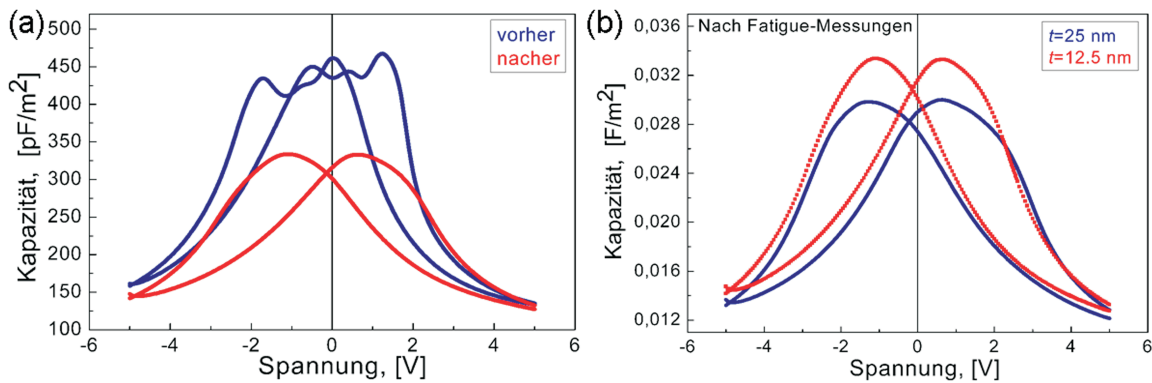


Abbildung 4.60: (a) C-V-Messung an der Probe mit $t = 12,5$ nm und $m = 4$ vor und nach den Fatigue-Messungen (blaue bzw. rote Linien); (b) C-V-Kurven nach Fatigue-Messungen an Multilagen mit $t = 25$ nm (blaue Linie) und $t = 12,5$ nm (rote Linie).

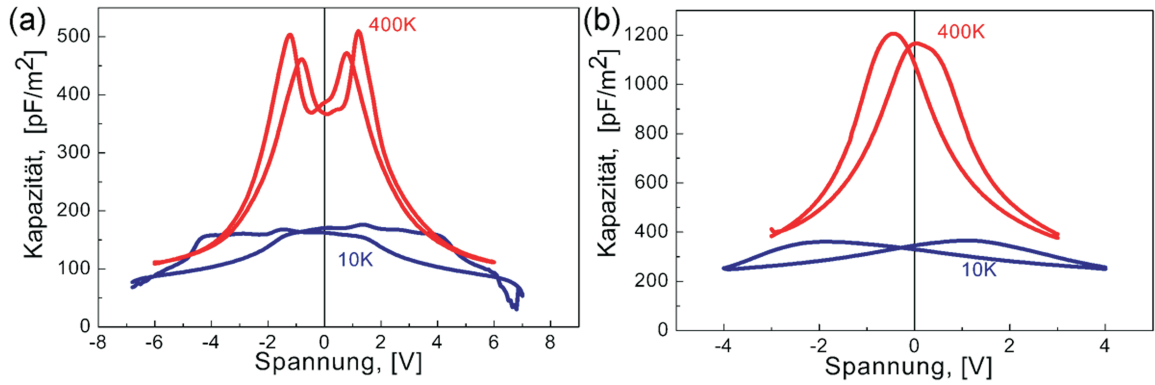


Abbildung 4.61: C-V-Messungen bei 10 K und bei 400 K (blaue bzw. rote Linien) der Multilagen mit $T = 100$ nm und mit Einzellagendicken von (a) 25 nm und (b) 6 nm.

4.5.4 Struktur

Transmissionselektronenmikroskopie

Die Struktur der Multilagen wurde mit der TEM untersucht. Die Hellfeld-Aufnahmen von vier Multilagen-Proben mit der Gesamtdicke von 100 nm und mit der Zahl von Doppellagen $m = 1, 2, 4$ und 5 sind in der Abbildung 4.62 gezeigt. Eine TEM-Querschnitts-Aufnahme einer Multilagen-Probe mit $T = 150$ nm und $t \simeq 9$ nm ist in Abbildung 4.63 gezeigt. Die tetragonale PZT(20/80)-Puffer-Lage ist relativ dünn (ca. 5 nm). Die Grenzfläche zwischen der Puffer-Lage und der ersten PZT(80/20)-Lage weist einen Verzerrungskontrast auf, der eine Folge des relativ großen Misfits von 4,4 % sein dürfte. Bei den meisten PZO-Lagen sind im Original-Negativ die $(010)_o$ -Ebenen in Form von unter 45° verlaufenden Linien zu sehen. Die Multilagen weisen auch Versetzungen auf, die teilweise durch die Schichten gehen. Da PbZrO_3 und $\text{PbZr}_{0.80}\text{Ti}_{0.20}\text{O}_3$ strukturell sehr ähnlich sind und der Unterschied in der Zusammensetzung nur 20 % beträgt, ist der Kontrast zwischen den PZO- und den PZT(80/20)-Lagen relativ schwach.

Alle PZO- und PZT(80/20)-Lagen in den Multilagen wachsen $(100)_{pk}$ -orientiert, was dem Beugungsbild zu entnehmen ist (Abbildung 4.64). Die STO- und PZT(80/20)/PZO-Reflexe sind gut voneinander zu unterscheiden, da deren Gitterkonstanten einen Unterschied von ca. $0,2 \text{ \AA}$ aufweisen. Da die pseudokubischen Gitterkonstanten von PZO und PZT(80/20) sehr nah zueinander liegen, kann man die Reflexe kleinerer Ordnungen nicht voneinander unterscheiden. Nur Reflexe höherer Ordnungen sind voneinander zu unterscheiden, was im Einsatz der Abbildung 4.64 gezeigt wird. Die aus der SAED bestimmten Gitterparameter für PZO und PZT(80/20) lauten $4,15 \text{ \AA}$ bzw. $4,08 \text{ \AA}$.

Eine hochauflösende TEM-Aufnahme einer $[\text{PZT}(80/20)/\text{PZO}]_4$ -Multilage mit $t = 12,5$ nm ist in Abbildung 4.65.a dargestellt. Die ein wenig dunkleren Schichten sind

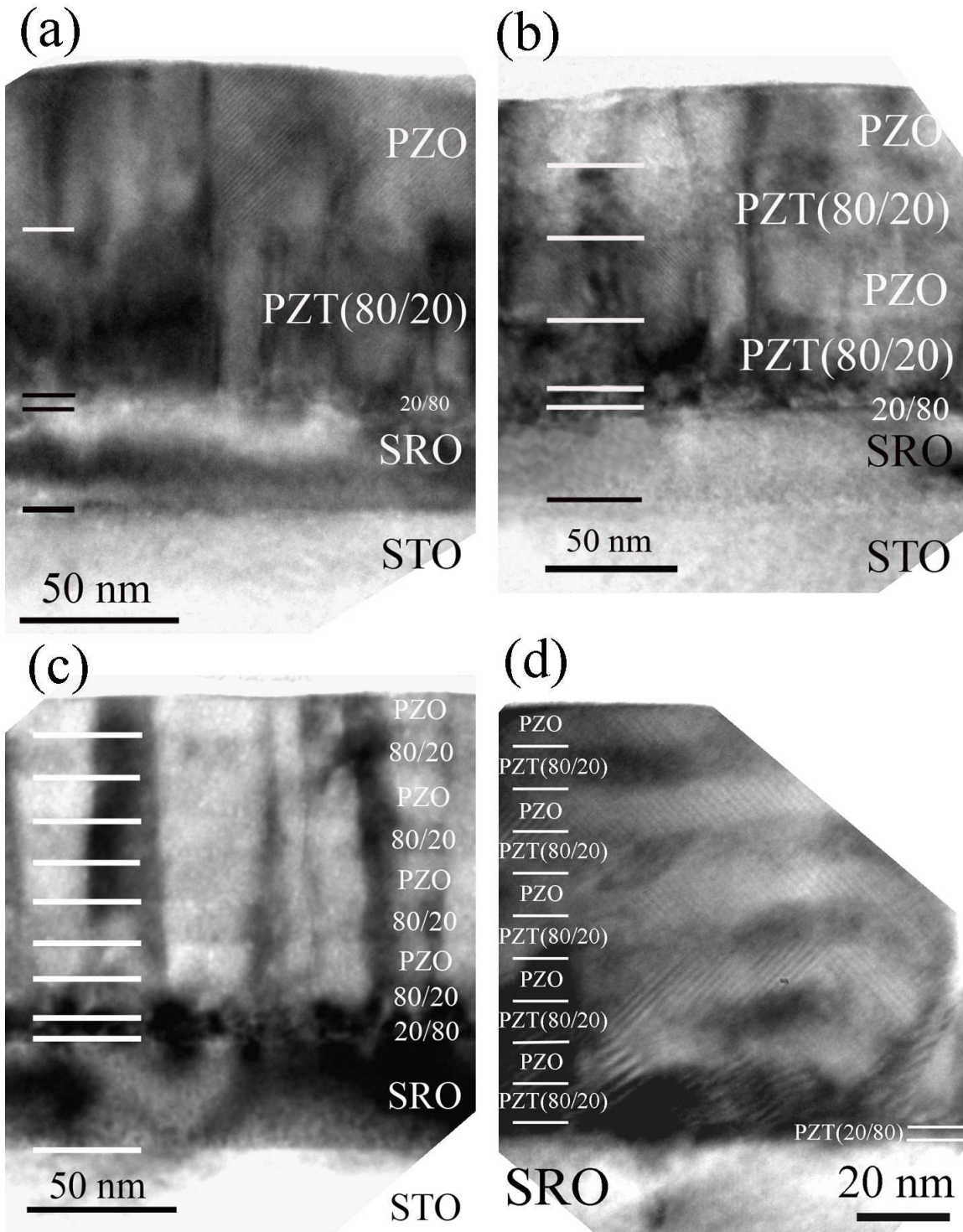


Abbildung 4.62: TEM-Aufnahmen von PZO/PZT(80/20)-Multilagen mit einer Gesamtdicke von 100 nm und mit (a) $t = 50$ nm und $m = 1$, (b) $t = 25$ nm und $m = 2$, (c) $t = 12,5$ nm und $m = 4$, (d) $t = 10$ nm und $m = 5$. Die tetragonale PZT(20/80)-Pufferlage ist ca. 5 nm dick.

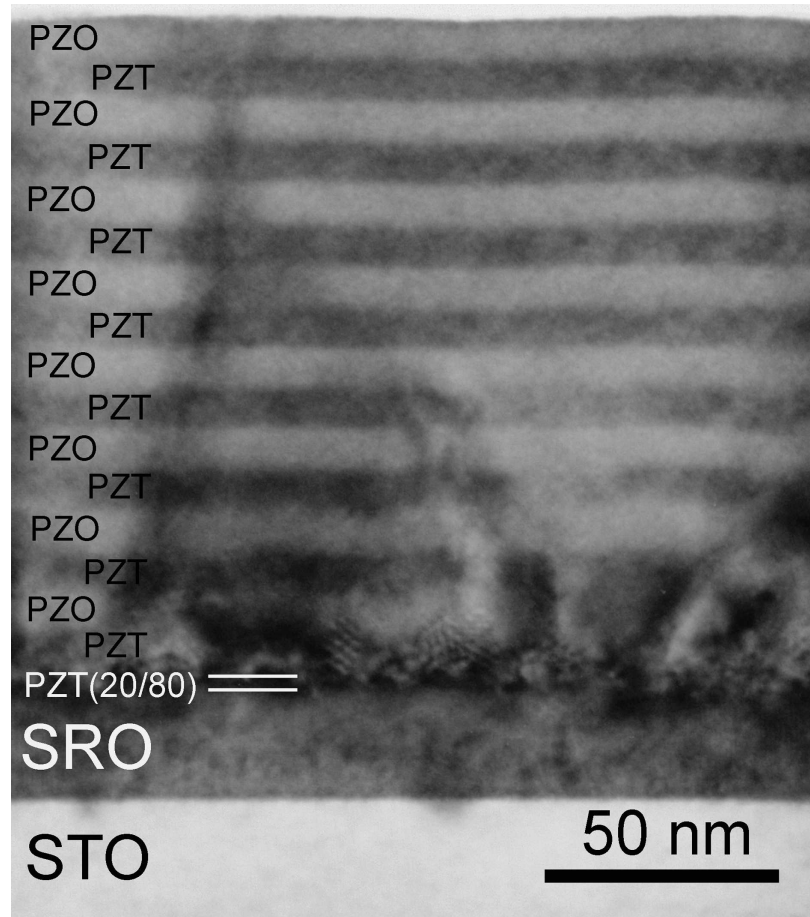


Abbildung 4.63: TEM-Aufnahme einer PZO/PZT(80/20)-Multilage mit einer Gesamtdicke von 150 nm und mit $t \simeq 9$ nm und $m = 8$. Die tetragonale PZT(20/80)-Lage ist ca. 5 nm dick.

die PZT(80/20)-Lagen. Die Grenzflächen sind aus dem oben beschriebenen Grund nicht gut sichtbar. Um das Rauschen aus dem HRTEM-Bild zu filtern, wurden eine FFT-Analyse, das Setzen von Filtern um die Hauptreflexe und anschließend eine inverse FFT-Analyse durchgeführt (Abbildung 4.65.b-e). Danach wurden die Gitterparameter der PZO- und PZT(80/20)-Lagen bestimmt (normiert auf die Gitterparameter des STO-Substrats). SRO ist pseudokubisch mit $a_{pk} = 3,92 \text{ \AA}$. PZT(80/20) und PZO sind ebenfalls pseudokubisch mit $a_{pk} = 4,13_5 \text{ \AA}$ bzw. $a_{pk} = 4,16 \text{ \AA}$. Wenn wir die Gitterkonstanten für PZT(80/20) und PZO aus MLs mit $t = 50$ nm bestimmen, betragen sie $a_{pk} = 4,11 \text{ \AA}$ bzw. $a_{pk} = 4,16 \text{ \AA}$. In Multilagen mit Einzellagendicken oberhalb von 10 nm sind mithin die Gitterkonstanten von PZO und PZT(80/20) verschieden groß.

Eine hochauflösende TEM-Aufnahme einer $[\text{PZT}(80/20)/\text{PZO}]_8$ -Multilage mit $t = 8$ -9 nm ist in der Abbildung 4.66.a dargestellt. Die ein wenig dunkleren Schichten sind die PZT(80/20)-Lagen, die helleren Lagen sind PZO. Die Epitaxie und die Kohärenz

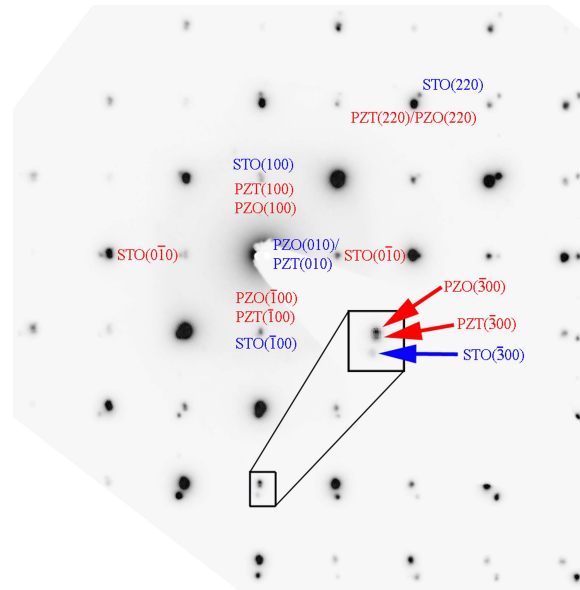


Abbildung 4.64: Beugungsbild einer Multilagen-Probe der Gesamtdicke $T = 100$ nm und mit $t = 25$ nm und $m = 2$ (was der Multilagen-Probe aus der Abbildung 4.62.b entspricht). Die PZO- und PZT(80/20)-Lagen wachsen $(100)_{pk}$ -orientiert. Einsatz: Vergrößerung der (300)-Reflexe von STO, PZO und PZT(80/20).

der Grenzflächen sind in dieser HRTEM-Abbildung besonders gut sichtbar. Es wurden die Gitterparameter für die PZO- und PZT(80/20)-Lagen bestimmt: $a_{pk} = 4,14_5$ Å bzw. $a_{pk} = 4,14_5$ Å für PZT(80/20) bzw. PZO. Die PZO- und PZT(80/20)-Lagen besitzen in dieser Probe somit die gleiche pseudokubische Gitterkonstante, d.h. die Lagen sind pseudomorph gewachsen.

Zusammenfassend kann man sagen, dass unterhalb einer kritischen Dicke von ca. 10 nm PZO und PZT(80/20) die gleiche Gitterkonstante besitzen, was für die Diskussion des dickeninduzierten Phasenübergangs in den PZO-Lagen von Bedeutung ist.

Röntgendiffraktometrie

Ein Teil des θ - 2θ -Scans um die Peaks vierter Ordnung (bei $\psi = 0^\circ$) für zwei Multilagen mit $t = 25$ nm und $t = 6$ nm ist in Abbildung 4.67 (blaue bzw. rote Linien) dargestellt. Die Probe mit $t = 25$ nm zeigt zwei deutlich unterschiedliche Peaks bei $2\theta = 95,35^\circ$ ($d = 1,0419$ Å) und bei $2\theta = 96,42^\circ$ ($d = 1,0331$ Å), die den $\text{PZO}(480)_o$ - bzw. $\text{PZT}(80/20)(004)_{rh}$ -Peaks entsprechen. Die zweite Probe mit $t = 6$ nm zeigt dagegen nur einen Peak bei $2\theta = 96,11^\circ$ ($d = 1,0356$ Å), was einer einheitlichen, etwas verspannten rhomboedrischen Struktur entspricht. Mit anderen Worten, PZO erfährt einen strukturellen Phasenübergang von der orthorhombischen in die rhomboedrische Struktur, was dem bei den elektrischen Messungen beobach-

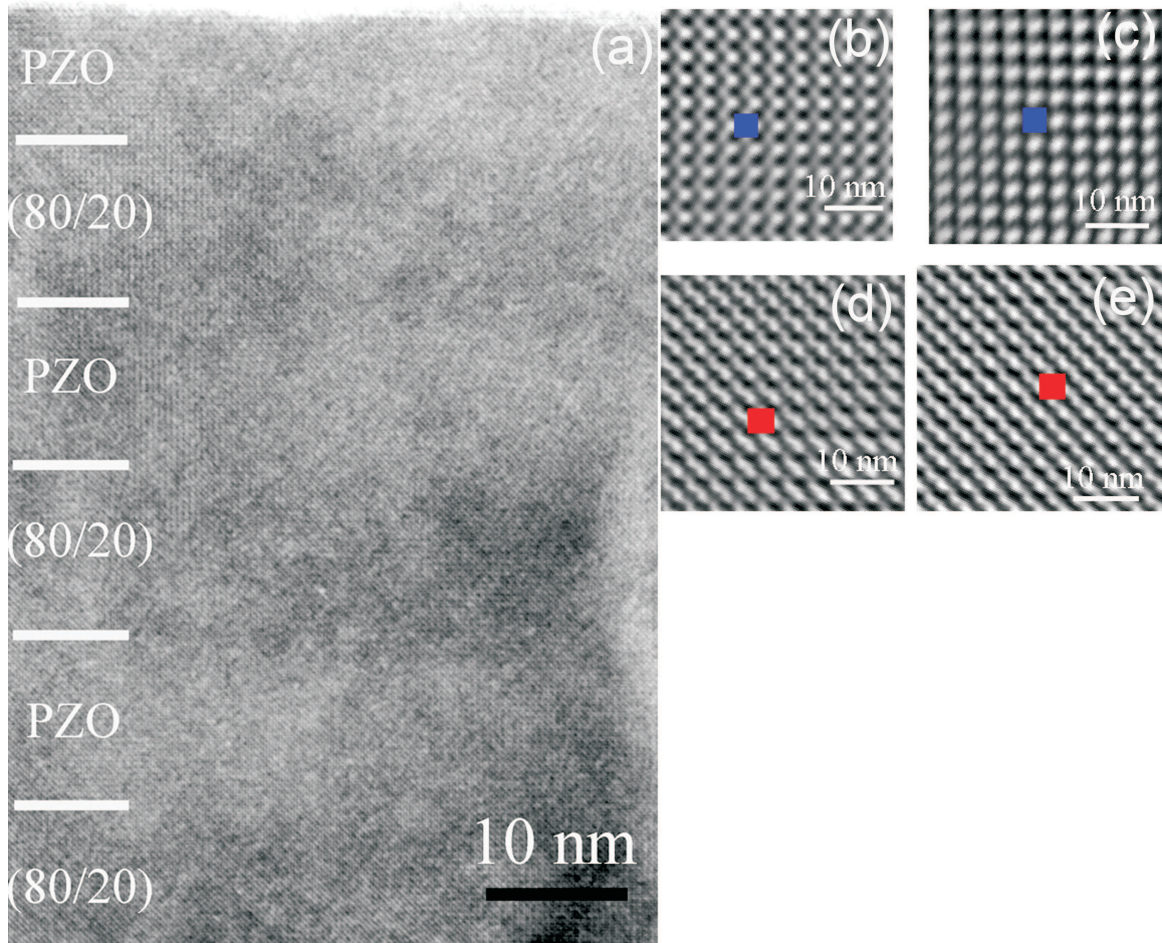


Abbildung 4.65: (a) Hochauflösende TEM-Aufnahme einer Multilagen-Probe mit $t = 12,5 \text{ nm}$ und $T = 100 \text{ nm}$; gefilterte HRTEM-Bilder von (b) STO, (c) SRO, (d) PZT(80/20) und (e) PZO. Die roten und blauen Rechtecke zeigen Einheitszellen von STO, SRO, PZT(80/20) und PZO.

teten AFE-zu-FE-Phasenübergang entspricht. Die aus den Röntgenmessungen bestimmten Gitterkonstanten für PZO und PZT(80/20) in MLs mit $t = 25 \text{ nm}$ lauten: $a_{pk} = 4 \cdot 1,0419 \text{ \AA} = 4,17 \text{ \AA}$ bzw. $a_{pk} = 4 \cdot 1,0331 \text{ \AA} = 4,13 \text{ \AA}$. Diese Gitterkonstanten sind in guter Übereinstimmung mit den aus der HRTEM-Aufnahme bestimmten Konstanten ($4,16 \text{ \AA}$ und $4,13_5 \text{ \AA}$). Somit stehen die PZO-Lagen unter einer Druckspannung und die PZT(80/20)-Lagen unter einer Zugspannung. Unterhalb der kritischen Dicke, d.h. nach dem dickeninduzierten Phasenübergang ist die gemeinsame Gitterkonstante für PZO und PZT(80/20) $a_{pk} = 4,14 \text{ \AA}$. Aufgrund dieser Verhältnisse dürften elastische Spannungen eine erhebliche Rolle beim dickeninduzierten Phasenübergang spielen.

Eine noch bessere Veranschaulichung des Phasenüberganges kann man den RSM-Messungen für Multilagen mit $t = 25$ bzw. 6 nm (Abbildung 4.68) entnehmen.

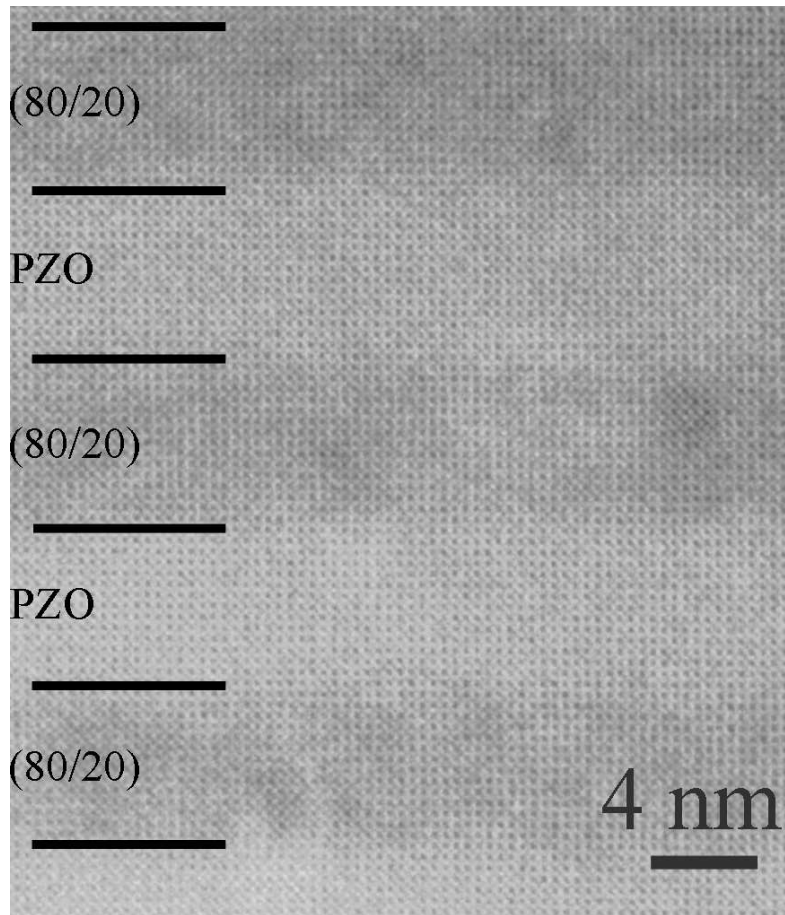


Abbildung 4.66: HRTEM-Aufnahme einer Multilage mit $t = 8-9$ nm. Die etwas dunkleren Lagen sind PZT(80/20)-, die helleren PZO-Lagen.

Die Multilage mit $t = 25$ nm ergibt zwei deutliche Reflexe "rhombo PZT" und "ortho PZO" (Abbildung 4.68.a), die dem rhomboedrischen PZT(80/20) bzw. orthorhombischen PZO entsprechen. Die Multilage mit $t = 6$ nm zeigt dagegen nur einen Peak "rhombo" (Abbildung 4.68.b) für PZO und PZT(80/20) mit der Gitterkonstante $a_{pk} = 4,14 \text{ \AA}$, die gut mit der aus der HRTEM bestimmten Konstante ($4,14_5 \text{ \AA}$) übereinstimmt. Die beiden mit Sternchen markierten Reflexe in der Abbildung 4.68.b sind Supergitter-Reflexe zweiter Ordnung, die einer PZO/PZT(80/20)-Periode $\Delta(2\theta) = 13,4 \text{ nm}$ entsprechen.

4.5.5 Der dickeninduzierte Phasenübergang in den PZO-Lagen

Um den dickeninduzierten antiferroelektrisch-ferroelektrischen Phasenübergang erklären zu können, müssen die unterschiedlichen Curie-Temperaturen T_c der in den Multilagen auftretenden Materialien berücksichtigt werden. Die Multilagen werden bei einer Substrattemperatur von $575 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt. Alle Materialien wachsen da-

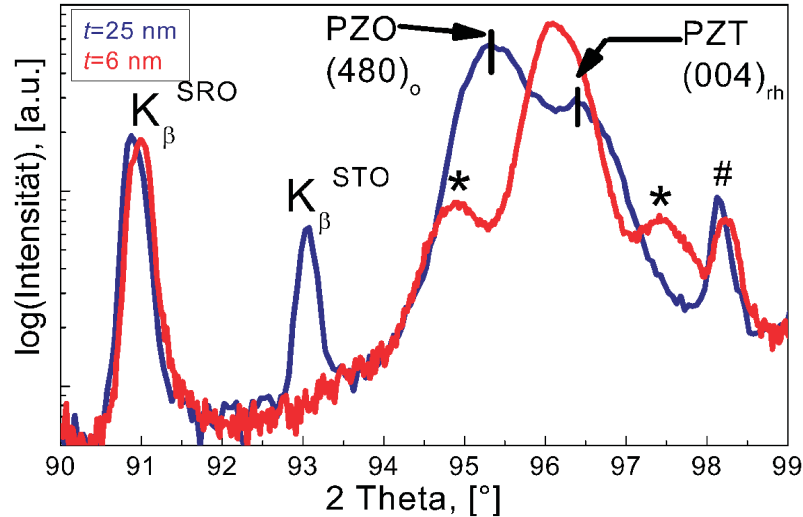


Abbildung 4.67: XRD-Scan um die Peaks der vierten Ordnung bei $\psi = 0^\circ$ für Multilagen mit $T = 100\text{ nm}$ und $t = 25\text{ nm}$ bzw. $t = 6\text{ nm}$ (blaue bzw. rote Linien). Die beiden mit Sternchen markierten Reflexe sind Supergitter-Reflexe zweiter Ordnung, die einer PZO/PZT(80/20)-Periode $\Delta(2\theta) = 13,4\text{ nm}$ entsprechen, d.h. $t = 6,7\text{ nm}$. Der Reflex des tetragonalen PZT(20/80) ist aufgrund der kleinen Dicke (5 nm) nicht zu sehen. Die Symbole " K_{β}^{STO} " und " K_{β}^{SRO} " markieren die (004) Peaks von K_{β} -Linien, "#"- die W_L -Linie.

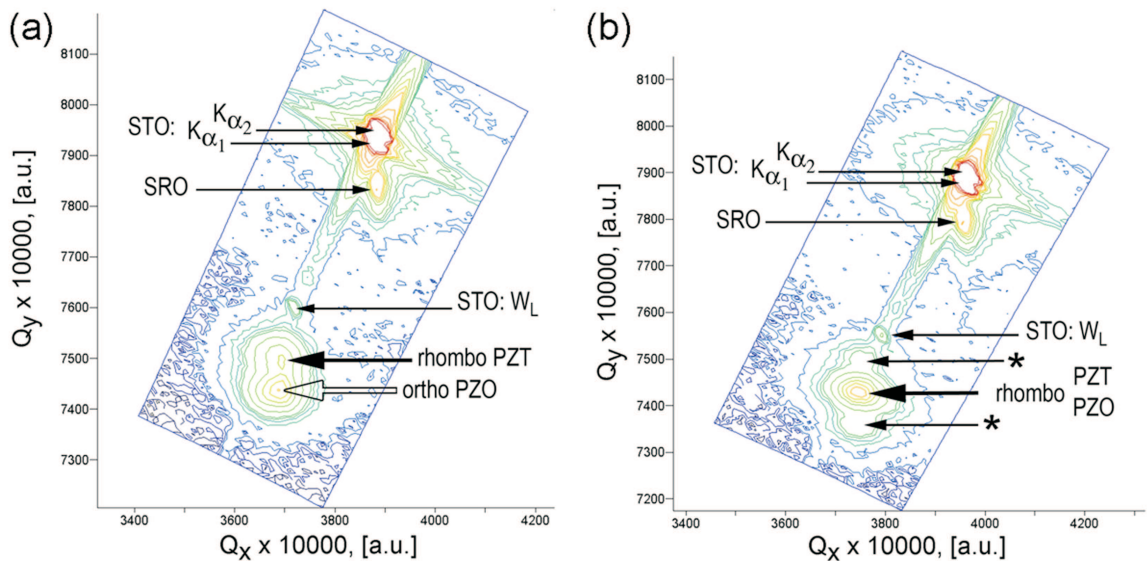


Abbildung 4.68: RSM-Messungen an zwei Multilagen der Gesamtdicke 100 nm und mit (a) $t = 25\text{ nm}$ und (b) $t = 6\text{ nm}$. Q_x und Q_y sind die x - bzw. y -Koordinaten eines Vektors im reziproken Raum.

her zunächst in der paraelektrischen, kubischen Phase. Bei der Abkühlung nach dem Herstellen erleiden die Schichten aufeinanderfolgend ihre jeweiligen Phasenübergänge, die sowohl strukturelle als auch elektrische Konsequenzen haben. Zur Vereinfachung

betrachten wir die Übergangstemperaturen T_c für große Kristalle und vernachlässigen denkbare Einflüsse von Dimensions- und Spannungseffekten auf die Curie-Temperaturen [16, 17]. Als erste Lage erfährt PZT(20/80) den Phasenübergang von kubisch zu tetragonal (paraelektrisch zu ferroelektrisch) bei 480 °C. Danach tritt der Phasenübergang der Zr-reichen PZT(80/20)-Lagen von kubisch zu rhomboedrisch (paraelektrisch zu ferroelektrisch) bei 317 °C auf. Als letzte erleiden die PZO-Lagen ihren Phasenübergang von kubisch zu orthorhombisch (paraelektrisch zu antiferroelektrisch) bei 230 °C.

Unter Berücksichtigung der elastischen und der elektrischen Konsequenzen dieser Phasenübergänge lassen sich zwei Mechanismen für den dickeninduzierten Phasenübergang diskutieren. Zum einen erfolgen die jeweiligen kubisch-zu-nichtkubischen Phasenübergänge unter den elastischen Randbedingungen, die durch das Substrat und die benachbarte Phase unterschiedlichen Gitterparameters gegeben sind. Betrachtet man nur die benachbarten Phasen, steht PZO unter Druckspannung, PZT(80/20) unter Zugspannung. Greift der Einfluss des STO-Substrats mit seinem kleinen Gitterparameter auf alle Lagen durch, dann stehen alle Lagen unter Druckspannung, aber - bedingt durch die unterschiedliche Nachbarschaft - in leicht unterschiedlichem Maße. Der Durchgriff des Substrats wird für die substratnahen Lagen sicherlich stärker sein, als für die substratfernen Lagen, welche eher nur dem Einfluss der Nachbarschaft ausgesetzt sind. Da die PZO-Lagen beim Abkühlprozess als letzte den Phasenübergang erleiden, stehen sie in diesem Moment unter dem elastischen Einfluss der benachbarten rhomboedrischen PZT(80/20)-Lagen, der sicherlich um so stärker sein wird, je dünner die PZO-Lage ist. Aufgrund des nur kleinen Unterschiedes der freien Energie zwischen der orthorhombischen, antiferroelektrischen Phase des PZO [22] und der normalerweise feldinduzierten rhomboedrischen, ferroelektrischen Phase [161] gehen die sehr dünnen PZO-Lagen ($t < t_{krit}$) unter diesem elastischen Einfluss in die rhomboedrische, ferroelektrische Phase über und passen ihren Gitterparameter dem des PZT(80/20) an.

Zum anderen sollten aber auch die elektrischen Verhältnisse beachtet werden. Im Temperaturbereich zwischen 317 °C und 230 °C (d.h. zwischen den Curie-Temperaturen von PZT(80/20) und PZO) ist PZT(80/20) bereits ferroelektrisch, mit der Polarisation entlang der $[111]_{rh}$ -Richtung, die ca. 54,7° zur Schichtnormalen geneigt liegt. PZO dagegen ist noch paraelektrisch. Durch die Polarisation in den PZT(80/20)-Lagen entstehen an den PZO/PZT(80/20)-Grenzflächen Polarisationsladungen, die ihrerseits ein elektrisches Feld in den PZO Schichten hervorrufen. Möglicherweise unterstützt dieses Feld zusätzlich zu den elastischen Einflüssen den Übergang von der orthorhombischen, antiferroelektrischen zur rhomboedrischen, ferroelektrischen Phase in den PZO Schichten mit einer Einzellagendicke unter 10 nm. In welchem Maße der dickeninduzierte Phasenübergang durch die elastischen bzw. die elektrischen Verhältnisse verursacht ist, kann hier nicht angegeben werden. In jedem Falle dürfte

es sich aber um einen Effekt der benachbarten Phase handeln, der sich über die Grenzflächenspannungen bzw. -ladungen auswirkt.

Ein ähnlicher Effekt des dickeninduzierten Phasenüberganges wurde in Metall-Multilagen beobachtet [162–164]. In Zr/Nb- und Ti/Nb-Multilagen wurde ein Phasenübergang in den Zr- und Ti-Lagen festgestellt, wenn die Einzellagendicke reduziert wurde: Die Kristallsymmetrie änderte sich von hexagonal (hdp) zu kubisch-raumzentriert (krz). Ein theoretisches Modell, basierend auf den konkurrierenden Einflüssen von freier Energie der Grenzflächen, Verzerrungsenergie und chemischer freier Energie, erlaubt es, die kritische Einzellagendicke zu errechnen, bei der es zu einem dickeniduzierten Phasenübergang kommt [165]. Auch hier sind also neben der Verzerrungsenergie noch andere Einflüsse berücksichtigt worden.

5 Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war es, Struktur und Eigenschaften von mit der PLD abgeschiedenen antiferroelektrisch-ferroelektrischen oxidischen Multilagern zu untersuchen. Im Hinblick auf Kristallstruktur und Gitterparameter wurde PbZrO_3 als antiferroelektrisches und $\text{PbZr}_{0.80}\text{Ti}_{0.20}\text{O}_3$ als ferroelektrisches Material ausgewählt. Für das epitaktische Wachstum der Multilagern wurde zuerst die Optimierung der Depositionsparameter für die einzelnen Schichten durchgeführt. Anschließend wurden deren Eigenschaften untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass zwei unterschiedliche Orientierungen von dünnen PbZrO_3 -Schichten hergestellt werden können, nämlich $(120)_o$ und $(001)_o$, indem man die passende untere Elektroden wählt (SrRuO_3 bzw. BaPbO_3 auf BaZrO_3). Da epitaktische PbZrO_3 -Schichten unterschiedlicher Orientierung bisher kaum beschrieben worden sind, wurden deren Struktur und Eigenschaften in die Untersuchung einbezogen. Die $(120)_o$ -orientierten PZO-Schichten enthalten vier Arten von azimuthalen Domänen, die letztlich auf die unterschiedlichen Richtungen der Pb-Ionen-Verschiebungen beim Phasenübergang zurückzuführen sind. Da diese Domänen einander äquivalent sind und sie eine gleich große senkrechte Komponente der Polarisation besitzen, tragen sie alle gleichermaßen zur Gesamtpolarisation bei. Die $(120)_o$ -orientierten Schichten zeigen antiferroelektrische Hysteresekurven sowohl bei lokalen (PFM) als auch bei makroskopischen Messungen.

Obwohl die antiferroelektrische Achse in den $(001)_o$ -orientierten PZO-Schichten in der Schichtebene liegt, zeigen auch diese Schichten eine Doppelhystereseschleife. Dies kann mit der $[111]_{rh}$ -Richtung der ferroelektrischen Polarisation nach dem feldinduzierten antiferroelektrisch-ferroelektrischen Phasenübergang erklärt werden.

Die von Jona *et al.* [39] vorausgesagte Koexistenz einer ferroelektrischen Polarisation im antiferroelektrischen PbZrO_3 wurde mittels temperaturabhängiger Messungen erstmals beobachtet. Die $(001)_o$ -orientierten PZO-Schichten zeigen eine ferroelektrische Hysteresekurve, die besonders stark bei tiefen Temperaturen ausgeprägt ist. Die $(120)_o$ -orientierten PZO-Schichten zeigen dagegen eine Hystereseschleife, die aus einer Kombination einer ferroelektrischen und einer antiferroelektrischen Schleife bestehen, d.h. eine dreifache Hysterese. Dabei wird in beiden Orientierungen der ferroelektrische Anteil mit steigender Temperatur unterdrückt, bis die Hysterese bei Raumtemperatur eine für Antiferroelektrika typische Form hat.

Die tetragonalen (Ti-reichen) und rhomboedrischen (Zr-reichen) PZT-Schichten zeigen typische ferroelektrische Hysteresekurven. Die tetragonalen dünnen PZT-

Schichten sind c -Achsen-orientiert; dickere tetragonale PZT-Schichten enthalten 90° -Domänen, die mit Hilfe der TEM nachgewiesen wurden. Die rhomboedrischen PZT-Schichten besitzen vier Arten von $(100)_{rh}$ -Domänen, die ebenfalls gleiche Polarisationswerte haben. Die Domänen wurden mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie detektiert.

Als ferroelektrische Schichten in den Multilagen wurde PZT(80/20) (mit der ferroelektrischen Achse entlang der $[111]_{rh}$ -Richtung) ausgesucht, da die ferroelektrische Achse im feldinduzierten ferroelektrischen Zustand von PZO die gleiche Richtung annimmt. Ebenfalls spielte der kleine Misfit zwischen den Materialien eine große Rolle (0,2 %). Es wurde jedoch eine tetragonale PZT(20/80)-Lage als Puffer-Lage ausgewählt, um den Misfit zwischen der unteren Elektrode SrRuO_3 und der ersten $\text{PbZr}_{0,80}\text{Ti}_{0,20}\text{O}_3$ -Lage zu reduzieren. Es wurden Multilagen mit unterschiedlicher Gesamtdicke (50, 100 und 150 nm) und mit verschiedenen Einzellagendicken (von 3 bis 75 nm) hergestellt und deren Struktur und Eigenschaften untersucht. Dabei wurde durch makroskopische P-V- und C-V-Messungen ein dickeninduzierter AFE-zu-FE Phasenübergang in den PZO-Lagen beobachtet: Die Multilagen mit Einzellagendicken $t > t_{kr} = 10$ nm zeigten ein gemischtes Verhalten (ferro- und antiferroelektrisch), und die Multilagen mit $t < t_{kr}$ zeigten dagegen nur ferroelektrisches Verhalten. Der dickeninduzierte Phasenübergang wurde auch durch strukturelle Untersuchungen nachgewiesen, sowohl durch Röntgendiffraktometrie (inkl. RSM-Messungen) als auch durch hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie: Bei einer Einzellagendicke unterhalb von 10 nm beobachtet man einen strukturellen Phasenübergang in den PZO-Lagen von orthorhombisch zu rhomboedrisch. Dies spiegelt sich auch in der Änderung der Gitterkonstanten wider: Vor dem Phasenübergang waren die pseudokubischen Gitterkonstanten für PZO und PZT(80/20) 4,17 Å bzw. 4,13 Å und danach für beide Materialien einheitlich 4,14 Å. Die aus HRTEM-Aufnahmen bestimmten Gitterkonstanten waren in guter Übereinstimmung mit den Gitterkonstanten, die aus RSM-Messungen bestimmt wurden.

Die Ursache des dickeninduzierten Phasenüberganges in den PZO-Lagen ist offensichtlich durch elastische Spannungen bedingt. Alle Einzellagen der Multilagen wachsen zunächst bei der hohen Substrattemperatur in der kubischen Phase. Beim Abkühlen gehen dann nacheinander PZT(20/80), PZT(80/20) und PZO in die nicht-kubische, ferro- bzw. antiferroelektrische Phase über. Da die PZO-Lagen beim Abkühlprozess als letzte einem Phasenübergang unterliegen, stehen sie in diesem Moment unter einer Druckspannung seitens der benachbarten bereits rhomboedrischen PZT(80/20)-Lagen. Dieser Einfluss ist sicherlich um so stärker, je dünner die PZO-Lagen sind. Aufgrund des nur kleinen Unterschiedes der freien Energie zwischen der orthorhombischen, antiferroelektrischen Phase des PZO und der normalerweise feldinduzierten rhomboedrischen, ferroelektrischen Phase gehen sehr dünne PZO-Lagen unter diesem elastischen Einfluss in die rhomboedrische, ferroelektrische Phase über

und passen ihren Gitterparameter dem des PZT(80/20) an. Zusätzlich kann das vor dem Phasenübergang im PZO vorliegende elektrische Feld, dessen Quellen die an den Grenzflächen zwischen den Einzellagen vorliegenden Polarisationsladungen des bereits ferroelektrischen PZT(80/20) sind, einen Beitrag zu diesem Phasenübergang leisten.

Somit sind durch Kombinieren von zwei Perowskiten mit unterschiedlichen Eigenschaften in epitaktischen Multilagen unerwartete Effekte und Eigenschaften beobachtet worden, die mit dem Einfluss der Grenzflächen bei hinreichend dünner Einzellagendicke zusammenhängen.

Um den Einfluss der Spannung genauer untersuchen zu können, könnte man rhomboedrisches $\text{PbZr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$ durch $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ ersetzen, da dieses noch rhomboedrisch ist, aber eine kleinere pseudokubische Gitterkonstante besitzt ($a_{pk} = 4,081 \text{ \AA}$ [166]). Weitere Variationsmöglichkeiten ergeben sich durch Einsatz von tetragonalen, Ti-reichen PZT-Lagen in Kombination mit PZO-Lagen unterschiedlicher Orientierung, wobei hier je nach den vorliegenden Misfit-Verhältnissen die ferroelektrische Polarisation der PZT-Lagen in der Schichtebene liegen kann, was zusätzliche Aufschlüsse über den Mechanismus des dickeninduzierten Phasenüberganges ergeben könnte. Schließlich könnten die ferroelektrischen Einzellagen durch paraelektrische Einzellagen (z.B. BaZrO_3) ersetzt werden und so der Einfluss des elektrischen Feldes der Polarisationsladungen ausgeschlossen werden. In der neueren Literatur finden sich Hinweise darauf, dass $\text{BaZrO}_3/\text{PbZrO}_3$ -Multilagen sehr ungewöhnliche Eigenschaften besitzen [167].

Literaturverzeichnis

- [1] I. Kanno, S. Hayashi, R. Takayama, and T. Hirao. Superlattices of PbZrO_3 and PbTiO_3 prepared by multi-ion-beam sputtering. *Appl. Phys. Lett.*, 68(3): 328–330, 1996.
- [2] G. A. Smolenskii, V. A. Bokov, V. A. Isupov, N. N. Krainik, R. E. Pasynkov, and A. I. Sokolov. *Ferroelectrics and related materials*. G. A. Smolenskii (Ed.), Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 1984.
- [3] G. A. Smolenskij and N. N. Krainik. *Ferroelektrika und Antiferroelektrika*. BSB B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1972.
- [4] C. Kittel. Theory of antiferroelectric crystals. *Phys. Rev.*, 82(5): 729, 1951.
- [5] A. S. Sonin and B. A. Strukow. *Einführung in die Ferroelektrizität*. Vieweg, Braunschweig, 1974.
- [6] M. J. Haun, T. J. Harvin, M. T. Lanagan, Z. Q. Zhuang, S. J. Jang, and L. E. Cross. Thermodynamic theory of PbZrO_3 . *J. Appl. Phys.*, 65(8): 3173, 1989.
- [7] L. E. Cross. Antiferroelectric-ferroelectric switching in a simple "Kittel" antiferroelectric. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 23(1): 77, 1967.
- [8] K. Okada. Phenomenological theory of antiferroelectric transition. I. Second-order transition. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 27(2): 420, 1969.
- [9] K. Okada. Phenomenological theory of antiferroelectric transition. II. First-order transition. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 28: suppl. 58, 1970.
- [10] K. Okada. Phenomenological theory of antiferroelectric transition. III. Phase diagram and bias effect of first-order transition. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 37(5): 1226, 1974.
- [11] I. Suzuki and K. Okada. Phenomenological theory of antiferroelectric transition. IV. Ferroelectric. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 45(4): 1302, 1978.
- [12] K. Okada, H. Sugié, K. Kan'no, and K. Tada. Bias effect on the antiferroelectric transition. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 43(2): 557, 1977.

- [13] K. Uchino, L. E. Cross, R. E. Newnham, and S. Nomura. Electrostrictive effects in antiferroelectric perovskites. *J. Appl. Phys.*, 52(3): 1455, 1981.
- [14] P. B. Miller and P. C. Kwok. Microscopic free energy and order parameters of antiferroelectrics. *Solid State Commun.*, 5: 57, 1967.
- [15] L. Benguigui. Some remarks about antiferroelectric phase transitions. *Phys. Lett.*, 33A(2): 79, 1970.
- [16] J. Hańderek, M. Pisarski, and Z. Ujma. The influence of an electric field and hydrostatic pressure on dielectric properties and phase transitions in PbZrO_3 . *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 14: 2007, 1981.
- [17] S. H. Oh and H. M. Jang. Three-dimensional phase diagram of the $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ system under hydrostatic pressure. *Ceram. Int.*, 26: 565, 2000.
- [18] E. Sawaguchi and T. Kittaka. Antiferroelectricity and ferroelectricity in lead zirconate. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 7: 336, 1952.
- [19] Landolt-Börnstein. *Numerical data and functional relationships in science and technology: Ferroelectrics and related substances*, volume 16. K. H. Hellwege and A. M. Hellwege (Ed.), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1981.
- [20] D. I. Woodward, J. Knudsen, and I. M. Reaney. Review of crystal and domain structures in the $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ solid solution. *Phys. Rev. B*, 72: 104110, 2005.
- [21] G. Shirane and K. Suzuki. Crystal structure of $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 7: 333, 1952.
- [22] E. Sawaguchi. Ferroelectricity versus antiferroelectricity in the solid solution of PbZrO_3 and PbTiO_3 . *J. Phys. Soc. Jpn.*, 8(5): 615, 1953.
- [23] J. Wehr. *Temperaturabhängige Untersuchungen zum mikroskopischen und makroskopischen Dehnungsverhalten von akzeptor- und donatordotierten PZT-Keramiken*. PhD thesis, Universität Karlsruhe, 2003.
- [24] B. Noheda, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, R. Guo, S.-E. Park, D. E. Cox, and G. Shirane. Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: The structure of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$. *Phys. Rev. B*, 61(13): 8687, 2000.
- [25] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe. *Piezoelectric ceramics*. Academic Press, London, 1971.
- [26] J. Schwarzkopf and R. Fornari. Epitaxial growth of ferroelectric oxide films. *Prog. Cryst. Growth & Charact.*, 52: 159, 2006.

-
- [27] P. Ari-Gur and L. Benguigui. X-ray study of the PZT solid solutions near morphotropic phase transition. *Solid State Commun.*, 15: 1077, 1974.
- [28] R. Guo, L. E. Cross, S.-E. Park, B. Noheda, D. E. Cox, and G. Shirane. Origin of the high piezoelectric response in $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 84(23): 5423, 2000.
- [29] B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, and S.-E. Park. A monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution. *Appl. Phys. Lett.*, 74(14): 2059, 1999.
- [30] Y. Ishibashi and M. Iwata. Theory of morphotropic phase boundary in solid-solution systems of perovskite-type oxide ferroelectrics: Elastic properties. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38: 1454, 1999.
- [31] M. Iwata and Y. Ishibashi. Theory of morphotropic phase boundary in solid solution systems of perovskite-type oxide ferroelectrics: p - e hysteresis loop. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38: 5670, 1999.
- [32] M. Iwata and Y. Ishibashi. Theory of morphotropic phase boundary in solid solution systems of perovskite-type oxide ferroelectrics: Engineered domain configurations. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39: 5156, 2000.
- [33] M. Iwata, H. Orihara, and Y. Ishibashi. Theory of morphotropic phase boundary in solid solution systems of perovskite-type oxide ferroelectrics: Engineered domain configurations II. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40: 703, 2001.
- [34] A. J. Bell. Factors influencing the piezoelectric behaviour of PZT and other "morphotropic phase boundary" ferroelectrics. *J. Mat. Science*, 41: 13, 2006.
- [35] T. Yamamoto. Crystallographic, dielectric and piezoelectric properties of PbZrO_3 - PbTiO_3 system by phenomenological thermodynamics. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37: 6041, 1998.
- [36] E. Sawaguchi, G. Shirane, and Y. Takagi. Phase transition in lead zirconate. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 6(5): 333, 1951.
- [37] E. Sawaguchi. Lattice constant of PbZrO_3 . *J. Phys. Soc. Jpn.*, 7: 110, 1952.
- [38] G. Shirane, E. Sawaguchi, and Y. Takagi. Dielectric properties of lead zirconate. *Phys. Rev.*, 84(3): 476, 1951.
- [39] F. Jona, G. Shirane, F. Mazzi, and R. Pepinsky. X-ray and neutron diffraction study of antiferroelectric lead zirconate, PbZrO_3 . *Phys. Rev.*, 105(3): 849, 1957.

- [40] E. Sawaguchi, H. Maniwa, and S. Hoshino. Antiferroelectric structure of lead zirconate. *Phys. Rev.*, 83: 1078, 1951.
- [41] E. M. Morozov, V. P. Smirnov, V. V. Klimov, and S. N. Solov'ev. The antiferroelectric transition in lead zirconate with small amounts of added titanium and germanium. *Sov. Phys. Crystallogr.*, 23(1): 64, 1978.
- [42] K. Roleder and J. Dec. The defect-induced ferroelectric phase in thin PbZrO_3 single crystals. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1: 1503, 1989.
- [43] O. E. Fesenko, R. V. Kolesova, and Yu. G. Sineyev. The structural phase transition in lead zirconate in super-high electric fields. *Ferroelectr.*, 20: 177, 1978.
- [44] M. Mukaida, Y. Yarnazaki, Y. Shingai, S. Makino, M. Kusunoki, A. Saito, and S. Ohshima. Surface resistance of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films on MgO lattice-matched BaZrO_3 buffer layers. *Supercond. Sci. Technol.*, 17: 337, 2004.
- [45] F. Oba, Y. Sugawara, K. Hasegawa, T. Izumi, Y. Shiohara, T. Hirayama, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara. Effectiveness of BaZrO_3 buffer layer in $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ epitaxial growth on MgO substrate: A first-principles study. *J. Appl. Phys.*, 95(5): 2309, 2004.
- [46] Y.-R. Luo and J.-M. Wu. BaPbO_3 perovskite electrode for lead zirconate titanate ferroelectric thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 79(22): 3669, 2001.
- [47] A. I. Mardare, C. C. Mardare, J. R. A. Fernandes, P. M. Vilarinho, and E. Joanni. Pulsed laser deposition of barium metaplumbate thin films for ferroelectric capacitors. *Eur. Phys. J. AP*, 23: 89, 2003.
- [48] R. W. Whatmore. Ferroelectrics, microsystems and nanotechnology. *Ferroelectr.*, 225: 179, 1999.
- [49] B. Xu, N. G. Pai, Q.-M. Wang, and L. E. Cross. Antiferroelectric thin and thick films for high-strain microactuators. *Integr. Ferroelectr.*, 22: 545, 1998.
- [50] J. F. Scott and C. A. P. de Araujo. Ferroelectric memories. *Science*, 246: 1400, 1989.
- [51] M. Dawber, K. M. Rabe, and J. F. Scott. Physics of thin-film ferroelectric oxides. *Rev. Mod. Phys.*, 77: 1083, 2005.
- [52] N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N. Y. Park, G. B. Stephenson, I. Stolichnov, A. K. Tagantsev, D. V. Taylor, T. Yamada, and S. Streiffer. Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications. *J. Appl. Phys.*, 100: 051606, 2006.

-
- [53] K. Singh. Antiferroelectric lead zirconate, a material for energy storage. *Ferroelectr.*, 94: 433, 1989.
- [54] B. M. Xu, N. G. Pai, and L. E. Cross. Lanthanum doped lead zirconate titanate stannate antiferroelectric thin films from acetic acid-based sol-gel method. *Mater. Lett.*, 34: 157, 1998.
- [55] A. S. Mischenko, Q. Zhang, J. F. Scott, R. W. Whatmore, and N. D. Mathur. Giant electrocaloric effect in thin-film $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$. *Science*, 311: 1270, 2006.
- [56] D. Berlincourt. Transducers using forced transitions between ferroelectric and antiferroelectric states. *IEEE Trans. Sonic. Ultrason.*, 13(4): 116, 1966.
- [57] B. Jaffe. Antiferroelectric ceramics with field-enforced transitions: A new non-linear circuit element. *Proc. IRE*, 49(8): 1264, 1961.
- [58] K. Amanuma, T. Hase, and Y. Miyasaka. Fatigue characteristics of sol-gel derived $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin films. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33: 5211, 1994.
- [59] J. F. Scott. *Ferroelectric memories*. Springer, Berlin Heidelberg, 2000.
- [60] O. Auciello, A. R. Krauss, and K. D. Gifford. *Ferroelectric thin films*. C. A. P. de Araujo, J. F. Scott, G. W. Taylor (Ed.), Gordon & Breach, New York, 1996.
- [61] J. A. Venables and G. L. Price. *Epitaxial growth, Part B*. J. W. Matthews (Ed.), Academic Press, New York, 1975.
- [62] A. M. Visinoiu. *Growth mechanism and structure of epitaxial perovskite thin films and superlattices*. PhD thesis, Universität Halle-Wittenberg, 2003.
- [63] K. Sangwal and R. Rodriguez-Clemente. *Surface morphology of crystalline solids*. Trans Tech Publications, Zürich, 1991.
- [64] I. V. Markov. *Crystal growth for beginners*. World Scientific, New Jersey, 1995.
- [65] F. C. Frank and J. H. van der Merwe. One-dimensional dislocations. II. Mismatching monolayers and oriented overgrowth. *Proc. Roy. Soc. (London) A*, 198(1053): 216, 1949.
- [66] J. H. van der Merwe. Crystal Interfaces. Part I. Semi-Infinite Crystals. *J. Appl. Phys.*, 34(1): 117, 1963.
- [67] J. S. Speck and W. Pompe. Domain configurations due to multiple misfit relaxation mechanisms in epitaxial ferroelectric thin films. I. Theory. *J. Appl. Phys.*, 76(1): 466, 1994.

- [68] D. P. Norton. Synthesis and properties of epitaxial electronic oxide thin-film materials. *Mat. Sci. Eng.*, **R** 43: 139, 2004.
- [69] J. S. Horwitz and J. A. Sprague. *Pulsed laser deposition of thin films*. D. B. Chrisey and G. K. Hubler (Ed.), Wiley, New York, 1994.
- [70] I. Markov and S. Stoyanov. Mechanism of epitaxial growth. *Contemp. Phys.*, 28(3): 267, 1987.
- [71] A. L. Roitburd. Equilibrium structure of epitaxial layers. *Phys. Stat. Sol. (A)*, 37: 329, 1976.
- [72] J. H. Haeni, P. Irvin, W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y. L. Li, S. Choudhury, W. Tian, M. E. Hawley, B. Craigo, A. K. Tagantsev, X. Q. Pan, S. K. Streiffer, L. Q. Chen, S. W. Kirchoefer, J. Levy, and D. G. Schlom. Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO₃. *Nature*, 430: 758, 2004.
- [73] K. J. Choi, M. Biegalski, Y. L. Li, A. Sharan, J. Schubert, R. Uecker, P. Reiche, Y. B. Chen, X. Q. Pan, V. Gopalan, L.-Q. Chen, D. G. Schlom, and C. B. Eom. Enhancement of ferroelectricity in strained BaTiO₃ thin films. *Science*, 306: 1005, 2004.
- [74] C. H. Ahn, K. M. Rabe, and J.-M. Triscone. Ferroelectricity at the nanoscale: Local polarization in oxide thin films and heterostructures. *Science*, 303: 488, 2004.
- [75] C. M. Foster, G. R. Bai, R. Csencsits, J. Vetrone, R. Jammy, L. A. Wills, E. Carr, and J. Amano. Single-crystal Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ thin films prepared by metal-organic chemical vapor deposition: Systematic compositional variation of electronic and optical properties. *J. Appl. Phys.*, 81(5): 2349, 1997.
- [76] E. V. Sviridov, V. A. Alyoshin, V. M. Mukhortov, Yu. I. Golovko, V. P. Dudkevich, and E. G. Fesenko. Domain structure of heteroepitaxial ferroelectric films. *Ferroelectr.*, 56: 149, 1984.
- [77] I. Vrejoiu, G. Le Rhun, N. D. Zakharov, D. Hesse, L. Pintilie, and M. Alexe. Threading dislocations in epitaxial ferroelectric PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ films and their effect on polarization backswitching. *Philos. Mag.*, 86(28): 4477, 2006.
- [78] C. S. Ganpule, V. Nagarajan, H. Li, A. S. Ogale, D. E. Steinhauer, S. Aggarwal, E. Williams, R. Ramesh, and P. De Wolf. Role of 90° domains in lead zirconate titanate thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 77(2): 292, 2000.
- [79] I. Vrejoiu, G. Le Rhun, L. Pintilie, D. Hesse, M. Alexe, and U. Gösele. Intrinsic ferroelectric properties of strained tetragonal PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ obtained on layer-by-layer grown, defect-free single-crystalline films. *Adv. Mater.*, 18: 1657, 2006.

-
- [80] X. H. Du, U. Belegundu, and K. Uchino. Crystal orientation dependence of piezoelectric properties in lead zirconate titanate: Theoretical expectation for thin films. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36(9A): 5580, 1997.
- [81] S. Kalpat, X. Du, I. R. Abothu, A. Akiba, H. Goto, and K. Uchino. Effect of crystal orientation on dielectric properties of lead zirconium titanate thin films prepared by reactive RF-sputtering. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40(2A): 713, 2001.
- [82] I. Kanno, H. Kotera, T. Matsunaga, and K. Wasa. Intrinsic crystalline structure of epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin films. *J. Appl. Phys.*, 97: 074101, 2005.
- [83] J. Parui and S. B. Krupanidhi. Dielectric properties of (110) oriented PbZrO_3 and La-modified PbZrO_3 thin films grown by sol-gel process on Pt(111)/Ti/SiO₂/Si substrate. *J. Appl. Phys.*, 100: 044102, 2006.
- [84] I. Kanno, S. Hayashi, M. Kitagawa, R. Takayama, and T. Hirao. Antiferroelectric PbZrO_3 thin films prepared by multi-ion-beam sputtering. *Appl. Phys. Lett.*, 66(2): 145, 1994.
- [85] G. R. Bai, H. L. M. Chang, D. J. Lam, and Y. Gao. Preparation and structure of PbZrO_3 epitaxial films by metalorganic chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 62(15): 1754, 1993.
- [86] M. P. Moret, J. J. Schermer, F. D. Tichelaar, E. Aret, and P. R. Hageman. Structure and morphology of epitaxial PbZrO_3 films grown by metalorganic chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.*, 92(7): 3947, 2002.
- [87] P. Ayyub, S. Chattopadhyay, R. Pinto, and M. S. Multani. Ferroelectric behavior in thin films of antiferroelectric materials. *Phys. Rev. B*, 57(10): R5559, 1998.
- [88] S. S. N. Bharadwaja and S. B. Krupanidhi. Antiferroelectric lead zirconate thin films by pulsed laser ablation. *Mater. Sci. Eng. B*, 64: 54, 1999.
- [89] I. Kanno, T. Inoue, T. Suzuki, H. Kotera, and K. Wasa. Electric field-induced strain of PbZrO_3 films. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45(9B): 7258, 2006.
- [90] R. Bittner, K. Humer, H. W. Weber, K. Kundzins, A. Sternberg, D. A. Lesnyh, D. V. Kulikov, and Y. V. Trushin. Oxygen vacancy defects in antiferroelectric PbZrO_3 thin films heterostructures after neutron irradiation. *J. Appl. Phys.*, 96(6): 3239, 2004.
- [91] J. Zhai and H. Chen. Direct current field and temperature dependent behaviors of antiferroelectric to ferroelectric switching in highly (100)-oriented PbZrO_3 thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 82(16): 2673, 2003.

- [92] O. Auciello, J. F. Scott, and R. Ramesh. The physics of ferroelectric memories. *Phys. Today*, 51: 22, 1998.
- [93] M. Alexe, C. Harnagea, D. Hesse, and U. Gösele. Patterning and switching of nanosize ferroelectric memory cells. *Appl. Phys. Lett.*, 75(12): 1793, 1999.
- [94] M. Alexe, C. Harnagea, D. Hesse, and U. Gösele. Polarization imprint and size effects in mesoscopic ferroelectric structures. *Appl. Phys. Lett.*, 79(2): 242, 2001.
- [95] J. G. Bednorz and K. A. Müller. Possible high T_C superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z. Phys. B*, 764: 189, 1986.
- [96] R. K. Singh and J. Narayan. Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films: Physics and theoretical model. *Phys. Rev. B*, 41(13): 8843, 1990.
- [97] R. Ramesh, A. Inam, W. K. Cham, B. Wilkens, K. Myers, K. Remschnig, D. L. Hart, and J. M. Tarascon. Epitaxial cuprate superconductor/ferroelectric heterostructures. *Science*, 252: 944, 1991.
- [98] H. N. Lee, A. Visinoiu, S. Senz, C. Harnagea, A. Pignolet, D. Hesse, and U. Gösele. Structural and electrical anisotropy of (001)-, (116)-, and (103)-oriented epitaxial $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films on SrTiO_3 substrates grown by pulsed laser deposition. *J. Appl. Phys.*, 88(11): 6658, 2000.
- [99] O. Auciello and A. I. Kingon. A critical view of physical vapor deposition techniques of the synthesis of ferroelectric thin films. *IEEE 8-th International Symposium on Applications of Ferroelectrics, Proceedings*, 1: 320, 1992.
- [100] R. E. Leuchtner and K. S. Grabowski. *Pulsed laser deposition of thin films*. D. B. Chrisey and G. K. Hubler (Ed.), Wiley, New York, 1994.
- [101] E. V. Pechen, A. V. Varlashkin, S. I. Krasnosvobodtsev, B. Brunner, and K. F. Renk. Pulsed-laser deposition of smooth high- T_c superconducting films using a synchronous velocity filter. *Appl. Phys. Lett.*, 66(17): 2292, 1995.
- [102] Z. Trajanovic, S. Choopun, R. P. Sharma, and T. Venkatesan. Stoichiometry and thickness variation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ in pulsed laser deposition with a shadow mask. *Appl. Phys. Lett.*, 70(25): 3461, 1997.
- [103] B. Holzapfel, B. Roas, L. Schultz, P. Bauer, and G. Saemann-Ischenko. Off-axis laser deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 61(25): 3178, 1992.
- [104] T. Schauer, L. Weber, J. Hafner, O. Kus, E. V. Pechen, A. V. Varlashkin, T. Kaiser, and K. F. Renk. Preparation of smooth $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ and $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$

- films by two-beam excimer laser deposition. *Supercond. Sci. Technol.*, 11: 270, 1998.
- [105] Y. Li, X. Yao, and K. Tanabe. Improved surface morphology of $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films grown by pulsed laser deposition using a large single crystal target. *Physica C*, 304: 239, 1998.
- [106] D. H. A. Blank, G. Koster, G. J. H. M. Rijnders, E. van Setten, P. Slycke, and H. Rogalla. Imposed layer-by-layer growth by pulsed laser interval deposition. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 69 Suppl.: 17, 1999.
- [107] D. H. A. Blank, G. Koster, G. J. H. M. Rijnders, E. van Setten, P. Slycke, and H. Rogalla. Epitaxial growth of oxides with pulsed laser interval deposition. *J. Crystal Growth*, 211: 98, 2000.
- [108] A. V. Gusarov, A. G. Gnedovets, and I. Smurov. Gas dynamics of laser ablation: Influence of ambient atmosphere. *J. Appl. Phys.*, 88(7): 4352, 2000.
- [109] H. N. Lee, D. N. Zakharov, S. Senz, A. Pignolet, and D. Hesse. Epitaxial growth of ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films of mixed (100) and (116) orientation on $\text{SrLaGaO}_4(110)$. *Appl. Phys. Lett.*, 79(18): 2961, 2001.
- [110] R. Dat, J. K. Lee, O. Auciello, and A. I. Kingon. Pulsed laser ablation synthesis and characterization of layered $\text{Pt}/\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Pt}$ ferroelectric capacitors with practically no polarization fatigue. *Appl. Phys. Lett.*, 67(4): 572, 1995.
- [111] H. N. Lee, S. Senz, A. Pignolet, and D. Hesse. Epitaxial growth of non-*c*-oriented ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films on SrTiO_3 substrates. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 21: 1565, 2001.
- [112] H. Du, D. W. Johnson Jr., W. Zhu, J. E. Graebner, G. W. Kammlott, S. Jin, J. Rogers, R. Willett, and R. M. Fleming. Growth and measurements of ferroelectric lead zirconate titanate on diamond by pulsed laser deposition. *J. Appl. Phys.*, 86(4): 2220, 1999.
- [113] J. Lettieri, Y. Jia, M. Urbanik, C. I. Weber, J.-P. Maria, D. G. Schlom, H. Li, R. Ramesh, R. Uecker, and P. Reiche. Epitaxial growth of (001)-oriented and (110)-oriented $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 73(20): 2923, 1998.
- [114] D. Roy, S. B. Krupanidhi, and J. P. Dougherty. Excimer laser ablated lead zirconate titanate thin films. *J. Appl. Phys.*, 69(11): 7930, 1991.
- [115] J. S. Horwitz, K. S. Grabowski, D. B. Chrisey, and R. E. Leuchtner. *In situ* deposition of epitaxial $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ thin films by pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 59(13): 1565, 1991.

- [116] R. Ramesh, A. Inam, W. K. Cham, F. Tillerot, B. Wilkens, C. C. Chang, T. Sands, J. M. Tarascon, and V. G. Keramidas. Ferroelectric $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ thin films on epitaxial Y-Ba-Cu-O. *Appl. Phys. Lett.*, 59(27): 3542, 1991.
- [117] S. N. Magonov and M.-W. Hwangbo. *Surface analysis with STM and AFM: Experimental and theoretical aspects of image analysis*. VCH, Weinheim, 1996.
- [118] M. Alexe and A. Gruverman (Eds.). *Nanoscale characterisation of ferroelectric materials: Scanning probe microscopy approach*. Springer, Berlin, 2004.
- [119] H. Krischner. *Einführung in die Röntgenstrukturanalyse*. Vieweg, Braunschweig, 1974.
- [120] M. von Heimendahl. *Einführung in die Elektronenmikroskopie*. Vieweg, Braunschweig, 1970.
- [121] P. J. Goodhew and F. J. Humphreys. *Elektronenmikroskopie: Grundlagen und Anwendungen*. McGraw-Hill Book Company (UK) Limited, New York, 1990.
- [122] J. W. Edington. *Practical electron microscopy in materials science*. TechBooks, 1976.
- [123] H. Alexander. *Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie*. Teubner, Stuttgart, 1997.
- [124] D. B. Williams and C. B. Carter. *Transmission electron microscopy: A textbook for materials science*. Plenum Press, New York, 1996.
- [125] P. J. Goodhew. *Specimen preparation for transmission electron microscopy of materials*. Oxford University Press, 1984.
- [126] G. Koster, B. L. Kropman, G. J. H. M. Rijnders, D. H. A. Blank, and H. Rogalla. Quasi-ideal strontium titanate crystal surface through formation of strontium hydroxide. *Appl. Phys. Lett.*, 73(20): 2920, 1998.
- [127] G. Koster, B. L. Kropman, G. J. H. M. Rijnders, D. H. A. Blank, and H. Rogalla. Influence of the surface treatment on the homoepitaxial growth of SrTiO_3 . *Mater. Sci. Eng.*, B56: 209, 1998.
- [128] P. F. Eastman and I. B. Cutler. Effect of water vapor on initial sintering of magnesia. *J. Am. Ceram. Soc.*, 49(10): 526, 1966.
- [129] Y. Fukuda and I. Toyoshima. AES and UPS studies of CO and CO_2 adsorption on Mg and MgO. *Surf. Sci.*, 158: 482, 1985.

-
- [130] M. G. Norton, S. R. Summerfelt, and C. B. Carter. Surface preparation for the heteroepitaxial growth of ceramic thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 56(22): 2246, 1990.
- [131] R. Sum, H. P. Lang, and H.-J. Güntherodt. Scanning force microscopy study of single-crystal substrates used thin-film growth of high-temperature superconductors. *Physica C*, 242: 174, 1995.
- [132] D. Hesse and H. Bethge. Formation of Mg_2TiO_4 epitaxial thin films on MgO by solid state reaction. *J. Cryst. Growth*, 52: 875, 1981.
- [133] H. Haefke, H. P. Lang, R. Sum, H.-J. Güntherodt, L. Berthold, and D. Hesse. Mg_2TiO_4 as a novel substrate for high-temperature superconducting thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 61(19): 2359, 1992.
- [134] N. D. Zakharov, K. M. Satyalakshmi, G. Koren, and D. Hesse. Substrate temperature dependence of structure and resistivity of SrRuO_3 thin films grown by pulsed laser deposition on $(100)\text{SrTiO}_3$. *J. Mater. Res.*, 14(11): 4385, 1999.
- [135] W. Hong, H. N. Lee, M. Yoon, H. M. Christen, D. H. Lowndes, Z. G. Suo, and Z. Y. Zhang. Persistent step-flow growth of strained films on vicinal substrates. *Phys. Rev. Lett.*, 95: 095501, 2005.
- [136] K. Boldyreva, D. H. Bao, G. Le Rhun, L. Pintilie, M. Alexe, and D. Hesse. Microstructure and electrical properties of $(120)_O$ -oriented and of $(001)_O$ -oriented epitaxial antiferroelectric PbZrO_3 thin films on $(100)\text{SrTiO}_3$ substrates covered with different oxide bottom electrodes. *J. Appl. Phys.*, 102: 044111, 2007.
- [137] F. Jona, G. Shirane, and R. Pepinsky. Optical study of PbZrO_3 and NaNbO_3 single crystals. *Phys. Rev.*, 97(6): 1584, 1955.
- [138] M. Tanaka, R. Saito, and K. Tsuzuki. Electron microscopic studies on domain structure of PbZrO_3 . *Jpn. J. Appl. Phys.*, 21(2): 291, 1982.
- [139] D. Viehland. Transmission electron microscopy study of high-Zr-content lead zirconate titanate. *Phys. Rev. B*, 52(2): 778, 1995.
- [140] N. Menguy, C. Caranoni, B. Hilczler, K. Roleder, and J. Dec. Transmission electron microscopy studies of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.99}\text{Ti}_{0.01})\text{O}_3$ single crystals. *J. Phys. Chem. Solids*, 60(5): 625, 1999.
- [141] S. S. N. Bharadwaja and S. B. Krupanidhi. Growth and study of antiferroelectric lead zirconate thin films by pulsed laser ablation. *J. Appl. Phys.*, 86(10): 5862, 1999.

- [142] X. Dai, J.-F. Li, and D. Viehland. Weak ferroelectricity in antiferroelectric lead zirconate. *Phys. Rev. B*, 51(5): 2651, 1995.
- [143] L. Pintilie, K. Boldyreva, M. Alexe, and D. Hesse. Coexistence of ferroelectricity and antiferroelectricity in epitaxial PbZrO_3 films with different orientations. *J. Appl. Phys.*, in print, 2007.
- [144] S. K. Streiffer, C. B. Parker, A. E. Romanov, M. J. Lefevre, L. Zhao, J. S. Speck, W. Pompe, C. M. Foster, and G. R. Bai. Domain patterns in epitaxial rhombohedral ferroelectric films. I. Geometry and experiments. *J. Appl. Phys.*, 83(5): 2742, 1998.
- [145] S. H. Bae, K. B. Jeon, and B. M. Jin. Dielectric properties of $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3/\text{PbZrO}_3$ multilayer thin films. *Mat. Res. Bull.*, 36: 1931, 2001.
- [146] S. H. Bae, K. B. Jeon, B. M. Jin, and I. W. Kim. Dielectric analysis of PZ/PZT multilayer thin films (in PZ/PZT series sequences) prepared by sol-gel technique. *Ferroelectr.*, 260: 113, 2001.
- [147] S. H. Bae, K. B. Jeon, S. H. Kim, and B. M. Jin. Structure and C-V characteristics of PZ/PZT multilayers thin films (in PZ/PZT series sequences) prepared by sol-gel technique. *Ferroelectr.*, 260: 131, 2001.
- [148] S. H. Bae, K. B. Jeon, and B. M. Jin. A study of enhanced memory effect in PZ/PZT multilayers thin films (in PZ/PZT series sequences) prepared by sol-gel technique. *Ferroelectr.*, 398: 9, 2005.
- [149] D. H. Bao, R. Scholz, M. Alexe, and D. Hesse. Growth, microstructure, and ferroelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3/\text{PbZrO}_3$ superlattices prepared on $\text{SrTiO}_3(100)$ substrates by pulsed laser deposition. *J. Appl. Phys.*, 101: 054118, 2007.
- [150] K. Boldyreva, L. Pintilie, A. Lotnyk, I. B. Misirlioglu, M. Alexe, and D. Hesse. Thickness-driven antiferroelectric-to-ferroelectric phase transition of thin PbZrO_3 layers in epitaxial $\text{PbZrO}_3/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$ multilayers. *Appl. Phys. Lett.*, 91: 122915, 2007.
- [151] G. Catalan, D. O'Neill, R. M. Bowman, and J. M. Gregg. Relaxor features in ferroelectric superlattices: A Maxwell-Wagner approach. *Appl. Phys. Lett.*, 77(19): 3078, 2000.
- [152] D. O'Neill, R. M. Bowman, and J. M. Gregg. Dielectric enhancement and Maxwell-Wagner effects in ferroelectric superlattice structures. *Appl. Phys. Lett.*, 77(10): 1520, 2000.

-
- [153] R. E. Cohen. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. *Nature*, 358: 136, 1992.
- [154] L. Pintilie, I. Vrejoiu, D. Hesse, G. Le Rhun, and M. Alexe. Ferroelectric polarization-leakage current relation in high quality epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ films. *Phys. Rev. B*, 75: 104103, 2007.
- [155] D. K. Schroeder. *Semiconductor material and device characterization*. Wiley-Interscience, New York, 1998.
- [156] A. K. Jonscher. *Dielectric Relaxation in Solids*. Chelsea Dielectrics, London, 1983.
- [157] I. B. Misirlioglu, M. Alexe, L. Pintilie, and D. Hesse. Space charge contribution to the apparent enhancement of polarization in ferroelectric bilayers and multilayers. *Appl. Phys. Lett.*, 91(2): 022911, 2007.
- [158] L. Pintilie K. Boldyreva, M. Alexe, and D. Hesse. Capacitance tuning in antiferroelectric-ferroelectric PbZrO_3 - $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$ epitaxial multilayers. *New J. Phys.*, accepted, 2007.
- [159] J. F. Scott and M. Dawber. Oxygen-vacancy as a fatigue mechanism in perovskite ferroelectrics. *Appl. Phys. Lett*, 76(25): 3801, 2000.
- [160] J. F. Scott. Fatigue as a phase transition. *Integr. Ferroelectr.*, 38: 125, 2001.
- [161] V. Yu. Topolov, A. V. Turik, O. E. Fesenko, and V. V. Eremkin. Mechanical stresses and three-phase states in perovskite-type ferroelectrics. *Ferroelectr., Lett. Sect.*, 20: 19, 1995.
- [162] G. B. Thompson, R. Banerjee, and H. L. Fraser. Tuning phase stability in nanocomposite multilayers. *Appl. Phys. Lett.*, 83(17): 3471, 2003.
- [163] R. Banerjee, P. Vasa, G. B. Thompson, H. L. Fraser, and P. Ayyub. Proximity effect in Nb/Zr multilayers with variable Nb/Zr ratio. *Solid State Commun.*, 127: 349, 2003.
- [164] G. B. Thompson, R. Banerjee, S. A. Dregia, M. K. Miller, and H. L. Fraser. A comparison of pseudomorphic bcc phase stability in Zr/Nb and Ti/Nb thin film multilayers. *J. Mater. Res.*, 19(3): 707, 2004.
- [165] G. B. Thompson, R. Banerjee, S. A. Dregia, and H. L. Fraser. Phase stability of bcc Zr in Nb/Zr thin film multilayers. *Acta Mater.*, 51: 5285, 2003.
- [166] A. Amin, R. E. Newnham, L. E. Cross, and D. E. Cox. Phenomenological and structural study of a low-temperature phase transition in the PbZrO_3 - PbTiO_3 system. *J. Solid State Chem.*, 37: 248, 1981.

- [167] T. B. Wu and C. L. Hung. Constrained ferroelectricity in the (001)-textured superlattices of $\text{PbZrO}_3/\text{BaZrO}_3$. *Appl. Phys. Lett.*, 86: 112902, 2005.

A Anhang

A.1 Ausgewählte kristallographische Daten

A.1.1 SrTiO₃

STO ist kubisch bei Zimmertemperatur mit $a_k = 3,901 \text{ \AA}$.

Winkel 2θ , [°]	Intensität, [a.u.]	Indizes, h k l	d-Wert, [Å]
22,777	4,95	1 0 0	3,901
32,430	100,00	1 1 0	2,758
39,998	25,93	1 1 1	2,252
46,521	45,69	2 0 0	1,950
52,403	3,32	2 1 0	1,744
57,851	41,20	2 1 1	1,592
67,903	26,23	2 2 0	1,379
72,651	0,43	3 0 0	1,300
77,278	18,43	3 1 0	1,233
81,723	7,24	3 1 1	1,176
86,316	8,93	2 2 2	1,126
90,786	1,24	3 2 0	1,082
95,261	24,54	3 2 1	1,042
104,339	5,06	4 0 0	0,975

Tabelle A.1: Ausgewählte 2θ -Werte für SrTiO₃ (kubische Symmetrie, Pm3m, Raumgruppe 221) und $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ nach Abramov *et al.*, *Acta Crystallographica B*, 51: 942, 1995.

A.1.2 PbZrO₃

PZO hat bei Zimmertemperatur orthorhombische Symmetrie mit den Gitterparametern $a_o = 5,88 \text{ \AA}$, $b_o = 11,787 \text{ \AA}$ und $c_o = 8,231 \text{ \AA}$.

Winkel 2θ , [°]	Intensität, [a.u.]	Indizes, h k l	d-Wert, [Å]
16,833	4,29	1 1 0	5,262
21,339	11,63	1 2 0	4,160
21,605	7,03	0 0 2	4,110
27,514	2,96	1 1 2	3,239
30,549	100,00	1 2 2	2,923
37,567	9,22	0 4 2	2,392
37,567	6,21	2 0 2	2,392
43,466	24,72	2 4 0	2,080
44,029	14,00	0 0 4	2,055
52,216	4,48	3 1 2	1,750
54,417	9,63	2 0 4	1,684
63,156	2,07	4 0 0	1,471
63,156	4,69	0 8 0	1,471
63,591	15,08	2 4 4	1,462
67,480	0,19	3 6 0	1,386
68,425	0,53	0 0 6	1,370
71,774	6,11	3 6 2	1,314
81,774	0,01	0 10 0	1,176
95,559	1,24	4 8 0	1,040
97,126	1,64	0 0 8	1,027

Tabelle A.2: Ausgewählte 2θ -Werte für PbZrO₃ (orthorhombische Symmetrie, Pbam, Raumgruppe 55) und $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ nach H. Fujishita und S. Katano, *Ferroelectrics*, 237: 209, 2000.

Wenn man in Betracht zieht, dass PZO oberhalb von T_c kubisch mit dem Gitterparameter $a_k = 4,137 \text{ \AA}$ ist, kann man orthorhombisches PZO in erster Näherung als pseudokubisch mit $a_{pk} = 4,137 \text{ \AA}$ betrachten.

Winkel 2θ , [°]	Intensität, [a.u.]	Indizes, h k l	d-Wert, [Å]
21,462	33362,98	1 0 0	4,137
30,535	3714,86	1 1 0	2,925
37,629	3,47	1 1 1	2,388
43,727	206,67	2 0 0	2,068
49,209	35724	2 1 0	1,850
54,270	316,54	2 1 1	1,689
63,558	6314,78	2 2 0	1,462
67,917	173,32	3 0 0	1,379
72,145	370,46	3 1 0	1,308
76,274	207,47	3 1 1	1,247
80,332	34406,63	2 2 2	1,194
84,342	232,076	3 2 0	1,147
88,324	1501,90	3 2 1	1,105
96,282	20956,17	4 0 0	1,034

Tabelle A.3: Ausgewählte 2θ -Werte für PbZrO_3 (pseudokubische Symmetrie, $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, Raumgruppe 221) und $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ nach Y. Kuroiwa *et al.*, *Jpn. J Appl. Phys.*, Part 1, 44: 7151, 2005; dabei wurde die Gitterkonstante bei dem Errechnen mit dem Programm "PowderCell" durch $4,137 \text{ \AA}$ ersetzt.

A.1.3 PbZr_{0.80}Ti_{0.20}O₃

PZT(80/20) ist bei Zimmertemperatur rhomboedrisch mit der Gitterkonstanten $a_{rh} = 4,14 \text{ \AA}$ und dem Rhomboederwinkel $89,73^\circ$. Man findet in der Literatur auch eine hexagonale Beschreibung von PZT(80/20).

Winkel 2θ , [°]	Intensität, [a.u.]	Indizes, h k l	d-Wert, [Å]
21,508	147,32	0 1 2	4,128
30,524	2699,45	1 0 4	2,926
30,679	2745,47	1 1 0	2,911
37,518	70,90	0 0 6	2,395
43,825	1911,89	0 2 4	1,950
49,217	319,19	1 1 6	1,849
54,444	1928,75	2 1 4	1,684
54,541	975,17	3 0 0	1,681
63,534	687,75	2 0 8	1,463
67,742	176,54	1 0 10	1,382
68,082	91,06	0 3 6	1,376
72,199	957,50	1 2 8	1,307
80,059	102,15	0 0 12	1,197
96,559	357,84	0 4 8	0,975

Tabelle A.4: Ausgewählte 2θ -Werte für PbZr_{0.80}Ti_{0.20}O₃ (hexagonale Symmetrie, R3c, Raumgruppe 161) und $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ nach D. L. Corker *et. al.*, *J. Physics: Condensed Matter*, 10: 6251, 1998. Die hexagonale Gitterkonstanten sind: $a_h = 5,82376 \text{ \AA}$ und $c_h = 14,3716(2) \text{ \AA}$, wobei $a_h = \sqrt{2} \cdot 4,118 \text{ \AA}$ und $c_h = 2\sqrt{3} \cdot 4,148 \text{ \AA}$.

Wenn man aber pseudokubische Symmetrie annimmt, bekommt man folgende Werte. (Die Gitterkonstante ist $a_{pk} = 4,129 \text{ \AA}$.)

Winkel 2θ , [°]	Intensität, [a.u.]	Indizes, h k l	d-Wert, [Å]
21,500	13379,48	1 0 0	4,129
30,590	10198,80	1 1 0	2,920
37,698	64,95	1 1 1	2,384
43,808	9153,71	2 0 0	2,064
54,374	205,52	2 1 1	1,686
68,053	17789,43	3 0 0	1,376
80,503	247,87	2 2 2	1,192
96,508	268,60	4 0 0	1,032

Tabelle A.5: Ausgewählte 2θ -Werte für $\text{PbZr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$ (pseudokubische Symmetrie, $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, Raumgruppe 221) und $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ nach Y. Kuroiwa *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1, 44: 7151, 2005.

A.1.4 $\text{PbZr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80}\text{O}_3$

PZT(20/80) ist tetragonal bei Zimmertemperatur mit den Gitterparametern $a_t = 3,952 \text{ \AA}$ und $c_t = 4,148 \text{ \AA}$.

Winkel 2θ , [°]	Intensität, [a.u.]	Indizes, h k l	d-Wert, [Å]
21,402	32,11	0 0 1	4,148
22,476	54,16	1 0 0	3,952
31,232	100,00	1 0 1	2,861
31,997	47,39	1 1 0	2,794
38,820	34,06	1 1 1	2,317
43,600	10,49	0 0 2	2,074
45,881	20,52	2 0 0	1,972
67,705	2,11	0 0 3	1,382
71,559	2,68	3 0 0	1,317
95,931	1,11	0 0 4	1,037
102,440	2,88	4 0 0	0,988

Tabelle A.6: Ausgewählte 2θ -Werte für $\text{PbZr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80}\text{O}_3$ (tetragonale Symmetrie, P4mm , Raumgruppe 99) und $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ nach J. Frantti *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1, 39: 5697, 2000.

A.1.5 SrRuO₃

SRO ist bei Zimmertemperatur orthorhombisch mit $a_o = 5,536 \text{ \AA}$, $b_o = 7,852 \text{ \AA}$ und $c_o = 5,573 \text{ \AA}$.

Winkel 2θ , [°]	Intensität, [a.u.]	Indizes, h k l	d-Wert, [Å]
22,639	8,79	1 0 1	3,924
22,639	4,74	0 2 0	3,922
32,123	358,21	2 0 0	2,252
32,240	1596,03	1 2 1	2,774
39,847	28,98	0 2 2	2,226
46,227	642,66	2 0 2	1,962
46,251	325,07	0 4 0	1,961
57,341	579,32	3 2 1	1,605
67,462	507,82	2 4 2	1,387
101,517	0,45	2 2 5	0,994

Tabelle A.7: Ausgewählte 2θ -Werte für SrRuO₃ (orthorhombische Symmetrie, Pnma, Raumgruppe 62) und $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ nach C. Bansal *et al.*, *J. Alloys Compd.*, 360: 47, 2003.

Vereinfacht wird SRO als pseudokubisch mit $a_{pk} = 3,928 \text{ \AA}$ betrachtet.

Winkel 2θ , [°]	Intensität, [a.u.]	Indizes, h k l	d-Wert, [Å]
22,356	4,45	1 0 0	3,928
31,824	100,00	1 1 0	2,780
39,239	1,96	1 1 1	2,294
45,625	41,67	2 0 0	1,622
56,700	28,98	2 1 1	1,226
66,503	21,78	2 2 0	1,404
71,123	0,12	3 0 0	1,324
101,689	4,19	4 0 0	0,993

Tabelle A.8: Ausgewählte 2θ -Werte für SrRuO₃ (pseudokubische Symmetrie, Pm3m, Raumgruppe 221) und $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ nach B.C. Chakoumakos *et al.*, *Physica B*, 241: 358, 1998.

A.1.6 BaZrO₃

Unterhalb von T_c ist BZO kubisch mit $a_k = 4,191 \text{ \AA}$.

Winkel 2θ , [°]	Intensität, [a.u.]	Indizes, h k l	d-Wert, [Å]
21,180	1,11	1 0 0	4,191
30,129	100,00	1 1 0	2,963
37,123	6,99	1 1 1	2,419
43,131	32,47	2 0 0	2,095
53,510	41,76	2 1 1	1,711
62,640	20,66	2 2 0	1,482
66,919	0,09	3 0 0	1,397
71,066	18,75	3 1 0	1,325
94,637	3,71	4 0 0	1,048

Tabelle A.9: Ausgewählte 2θ -Werte für BaZrO₃ (kubische Symmetrie, Pm3m, Raumgruppe 221) und $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ nach I. Levin *et al.*, *J. Solid State Chemistry*, 175: 170, 2003.

A.1.7 BaPbO₃

BPO besitzt kubische Symmetrie bei Zimmertemperatur (mit $a_k = 4,261 \text{ \AA}$).

Winkel 2θ , [°]	Intensität, [a.u.]	Indizes, h k l	d-Wert, [Å]
20,830	293,69	1 0 0	4,261
29,625	4538,50	1 1 0	3,013
36,495	12,22	1 1 1	2,460
42,392	1773,61	2 0 0	2,130
52,567	3299,98	2 1 1	1,740
61,504	1617,10	2 2 0	1,506
65,686	41,96	3 0 0	1,420
69,734	1877,02	3 1 0	1,347
92,625	400,23	4 0 0	1,065

Tabelle A.10: Ausgewählte 2θ -Werte für BaPbO₃ (kubische Symmetrie, Pm3m, Raumgruppe 221) und $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ nach K. Bente *et al.*, *Physica C*, 202: 379, 1992.

A.1.8 MgO

MgO besitzt kubische Symmetrie bei Zimmertemperatur, mit $a_k = 4,2198(6) \text{ \AA}$.

Winkel 2θ , [°]	Intensität, [a.u.]	Indizes, h k l	d-Wert, [Å]
36,864	30,26	1 1 1	2,43630
42,826	338,29	2 0 0	2,10990
62,170	266,26	2 2 0	1,49192
74,520	38,95	3 1 1	1,27232
78,448	97,06	2 2 2	1,21815
93,802	51,99	4 0 0	1,05495
105,441	25,49	3 3 1	0,96809

Tabelle A.11: Ausgewählte 2θ -Werte für MgO (kubische Symmetrie, Fm3m, Raumgruppe 225) und $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ nach P. Karen *et al.*, *Journal of Alloys Compd.*, 282: 72, 1999.

A.2 Auswertung von Beugungsbildern

Da die Kristallstruktur der hier untersuchten Materialien bekannt ist, gestaltet sich die Analyse der Elektronenbeugungsbilder relativ einfach. Bei einigen Materialien musste man aber eine Wahl zwischen einigen wenigen möglichen Strukturen treffen (wie bei SRO oder PZO). Eine genaue Beschreibung der Bestimmung der Kristallstruktur vollständig unbekannter Strukturen ist in [120] zu finden. Hier folgt die Skizzierung der Indizierung der Beugungsbilder für Kristalle mit bekannter Struktur.

Man bestimmt zuerst die sogenannte Beugungslänge λL aus der Formel

$$\lambda L = r_{hkl} \cdot d_{hkl}, \quad (\text{A.1})$$

wobei λ - Wellenlänge und L - Kameralänge. Dazu dient eine Eichsubstanz (hier das STO-Substrat), deren Gitterkonstante und Symmetrie bekannt ist. Man misst den Abstand r vom (000)-Reflex zu einem niedrig indizierten Reflex, z.B. (100) und multipliziert ihn mit dem entsprechenden d_{100} -Tabellenwert. Daraus folgt die Beugungslänge, die zur Indizierung der weiteren Reflexe benötigt wird. Dazu werden die Abstände zu jeweiligen Reflexen gemessen und in die Formel A.1 eingesetzt. Die dabei errechneten d -Werte vergleicht man mit den Tabellenwerten. Dann kann die entsprechende Orientierung zugeordnet werden. Man prüft danach eine versuchsweise angenommene Indizierung für die zwei Basisreflexe $(h_1 k_1 l_1)$ und $(h_2 k_2 l_2)$ durch Anwendung der Vektoradditionsregeln und der Winkelbeziehungen [120]. Die Bestimmung der Kristallnormalen $[uvw]$ (Zonenachse, d.h. die zur Ebene des Beugungsbildes senkrechte Richtung) erfolgt folgenderweise. Die Zonenachse ist durch das äußere Produkt zweier beliebiger Vektoren in der Ebene des Beugungsbildes gegeben:

$$u = k_1 l_2 - k_2 l_1, \quad v = l_1 h_2 - l_2 h_1, \quad w = h_1 k_2 - h_2 k_1 \quad (\text{A.2})$$

Nach der Indizierung erfolgt die Kontrolle nach der Regel der steigenden und fallenden Indizes und dass das innere Produkt aus der Zonenachse und jedem einzelnen Reflex (hkl) verschwinden muss [120], d.h. $uh+vk+wl=0$.

A.3 Kristallographische Formeln

Es existieren Beziehungsformeln, die die interplanaren Abstände der jeweiligen Indizes h , k , l mit den Gitterparametern für Kristalle verschiedener Symmetrien verbinden [122]. Hier sind einige dieser Formeln dargestellt, und zwar für kubische (Formel A.3), tetragonale (Formel A.4), orthorhombische (Formel A.5), hexagonale (Formel A.6) und rhombohedrische (A.7) Kristalle.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2}(h^2 + k^2) + \frac{1}{c^2}l^2 \quad (\text{A.3})$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2}h^2 + \frac{1}{b^2}k^2 + \frac{1}{c^2}l^2 \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2}h^2 + \frac{1}{b^2}k^2 + \frac{1}{c^2}l^2 \quad (\text{A.5})$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{1}{c^2}l^2 \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} \frac{(1 + \cos \alpha)(h^2 + k^2 + l^2) - (1 - \tan^2 \frac{1}{2}\alpha)(hk + kl + lh)}{1 + \cos \alpha - 2 \cos^2 \alpha} \quad (\text{A.7})$$

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre, dass ich keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel zur Erstellung meiner Dissertation verwendet habe. Den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommene Stellen sind als solche gekennzeichnet.

Ksenia Boldyreva

Halle an der Saale, den 19. Dezember 2007

Danksagung

Für die Voraussetzungen des Gelingens dieser Dissertationsarbeit und für die gute Arbeitsatmosphäre im Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik möchte ich mich bei allen Beteiligten bedanken.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Ulrich Gösele für die Möglichkeit, diese Dissertation zu einem interessanten Thema am MPI verfassen zu dürfen.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. Dietrich Hesse für die unmittelbare Betreuung meiner Arbeit und die vielfältige Unterstützung durch stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft.

Ein großes Dankeschön geht an Herr Dr. Marin Alexe für die vielen lehrreichen Stunden der Diskussion.

Außerdem bedanke ich mich bei den Mitarbeiter der Arbeitsgruppe für das gute Zusammenwirken: Dr. Lucian Pintilie für die elektrischen Messungen, Dr. Gwenael Le Rhun für die Aufnahmen mit dem PFM-Mikroskop, Dr. Andriy Lotnyk und Andreas Schubert für einige XRD-Messungen, sowie bei allen anderen Leuten, die mich unterstützt haben.

Ein großer Dank geht an Frau Sina Swatek und Frau Sigrid Hopfe für die Vorbereitung der Proben für die TEM-Untersuchungen. Für die technische Unterstützung danke ich Herrn N. Schammelt und Herrn S.-H. Stephan.

Ein besonderer Dank geht an Herrn Dr. Nikolai Zakharov und Herrn Dr. Stefan Schmidt für die Aufnahmen mit dem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop.

Auch danke ich meinen Eltern Margarita Boldyreva und Oleg Boldyrev, sowie meinem Bruder Artöm Boldyrev für die Geduld und den Rückhalt, den sie mir immer wieder gegeben haben. Und natürlich danke ich meinem Freund Alexander Sukhov für die auf seine Weise beigetragene Hilfe zum Gelingen dieser Arbeit, auch für die Geduld beim Erklären der Funktionsweise von LaTeX für das Erstellen dieser Arbeit.

Bei der Max-Planck-Gesellschaft möchte ich mich für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit und meines Aufenthaltes in Halle an der Saale durch das mir bewilligte Stipendium bedanken.

Schließlich danke ich den Gutachtern für die Übernahme der Begutachtung dieser Arbeit.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: **Ksenia Boldyreva**
Geburtsdatum: 19. Februar 1980
Geburtsort: Leningrad, Russland
Nationalität: Russisch
Familienstand: ledig

Studium, Bildung

- Studium an der Schule N130, Dnepropetrowsk, Ukraine (09.1986-08.1994)
- Studium an der physikalischen und mathematischen Klasse in der Schule N1, Uljanowsk, Russland (09.1994-01.1996)
- Studium an der physikalischen Klasse in der Schule N40, Uljanowsk, Russland (02.1996-07.1997)
- Direktstudium an der Uljanowsker Staatsuniversität, Fakultät der Physik, Uljanowsk, Russland (09.1997-09.2000)
- Diplomstudium an der Universität Duisburg-Essen im Rahmen des Advanced Study Program (ASP), Campus Duisburg, Deutschland (10.2000-11.2004)
- Freiwilliges Praktikum bei Bayer AG, Krefeld-Uerdingen (12.2002-02.2003)
- Diplom zum Thema "Lineare Doppelbrechung und Erzeugung optischer Oberwellen an isotopenausgetauschtem Strontiumtitanat $\text{SrTi}^{18}\text{O}_3$ ", Betreuer: Prof. Dr. W. Kleemann, Universität Duisburg-Essen, Campus Duisburg, Deutschland (11.2004)

- Fernstudium an der Uljanowsker Staatsuniversität, Fakultät der Physik, Uljanowsk, Russland (10.2000-07.2005)
- Diplom zum Thema "Lineare Doppelbrechung und Erzeugung optischer Oberflächen an $\text{SrTi}^{18}\text{O}_3$ -Kristallen", Uljanowsker Staatsuniversität, Russland (06.2005)
- Promotionstudium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Deutschland (12.2004-12.2007)
- Promotionsarbeit zum Thema "Wachstum und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von epitaktischen antiferroelektrisch/ferroelektrischen oxidischen Multilagen", Betreuer: Prof. Dr. U. Gösele und Prof. Dr. D. Hesse, Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, Halle, Deutschland (12.2004-12.2007)

Ksenia Boldyreva,

Halle an der Saale, 19.12.2007

Publikationen

- **K. Boldyreva**, B. H. Bao, G. Le Rhun, L. Pintilie, M. Alexe, and D. Hesse, Microstructure and electrical properties of $(120)_o$ -oriented and of $(001)_o$ -oriented epitaxial antiferroelectric PbZrO_3 thin films on SrTiO_3 substrates covered with different oxide bottom electrodes. J. Appl. Phys. **102**, 044111 (2007).
- **K. Boldyreva**, L. Pintilie, A. Lotnyk, I. B. Misirlioglu, M. Alexe, and D. Hesse, Thickness-driven antiferroelectric-to-ferroelectric phase transition of thin PbZrO_3 layers in epitaxial $\text{PbZrO}_3/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$ multilayers. Appl. Phys. Lett. **91**, 122915 (2007) and Erratum: Appl. Phys. Lett. **91**, 209901 (2007).
- I. B. Misirlioglu, L. Pintilie, **K. Boldyreva**, M. Alexe, and D. Hesse, Antiferroelectric hysteresis loops with two exchange constants using the two dimensional Ising Model. Appl. Phys. Lett. **91**, 201905 (2007).
- L. Pintilie, **K. Boldyreva**, M. Alexe, and D. Hesse, Coexistence of ferroelectricity and antiferroelectricity in epitaxial PbZrO_3 films with different orientations. J. Appl. Phys., accepted (2007).
- L. Pintilie, **K. Boldyreva**, M. Alexe, and D. Hesse, Capacitance tuning in antiferroelectric-ferroelectric $\text{PbZrO}_3 - \text{Pb}(\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$ epitaxial multilayers. New Journal of Physics, in print (2007).
- **K. Boldyreva**, L. Pintilie, A. Lotnyk, I. B. Misirlioglu, M. Alexe, and D. Hesse, Ferroelectric/antiferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.80}\text{Ti}_{0.20})\text{O}_3/\text{PbZrO}_3$ epitaxial multilayers: growth and thickness-dependent properties. Proc. 11-th European Meeting on Ferroelectricity, Ferroelectrics, submitted (2007).

Konferenzbeiträge

- **K. Boldyreva**, I. Vrejoiu, G. Le Rhun, L. Pintilie, N. Zakharov, M. Alexe, and D. Hesse, "Growth, microstructure and properties of epitaxial, antiferroelectric PbZrO_3 films on SrRuO_3 -covered SrTiO_3 single-crystal substrates", 70. Jahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft zusammen mit 21-th General Conference of the EPS Condensed Matter Division, Dresden, 27.03-31.03.2006 (Vortrag)
- **K. Boldyreva**, S. Schmidt, G. Le Rhun, L. Pintilie, N. Zakharov, M. Alexe, and D. Hesse, "Antiferroelectric domains in epitaxial PbZrO_3 films on SrTiO_3 substrates", 9-th International Symposium on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures, Dresden, 26.06-30.06.2006 (Vortrag)
- **K. Boldyreva**, L. Pintilie, M. Alexe, and D. Hesse, "Microstructure and properties of antiferroelectric/ferroelectric $\text{PbZrO}_3/\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ epitaxial multilayers", 71. Jahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg, 26.03-30.03.2007 (Vortrag)
- **K. Boldyreva**, L. Pintilie, A. Lotnyk, M. Alexe, D. Hesse, "Microstructure and properties of antiferroelectric/ferroelectric $\text{PbZrO}_3/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.80}\text{Ti}_{0.20})\text{O}_3$ epitaxial multilayers", 11-th European Meeting on Ferroelectricity, Bled, Slovenia, 3.09-7.09.2007 (Vortrag)
- D. Hesse, I. Vrejoiu, D. H. Bao, **K. Boldyreva**, L. Pintilie, and M. Alexe, "Microstructure-property relations of epitaxial ferroelectric oxide thin films, superlattices, and nanostructure arrays prepared by PLD", 9-th International Conference on Laser Ablation (COLA 2007), Tenerife, Spain, 24.09-28.09.2007 (eingeladener Vortrag)